



**Abschlussbericht zum Projekt 03X0110A
"ELAGRA"
Elastomer Komposite auf Basis von Graphenen**

Vorhabenbezeichnung:

Einsatz von auf Graphen basierenden Füllstoffen zur Herstellung von neuartigen
Elastomerkompositen

Laufzeit des Vorhabens: 1.8.2010 - 30.4.2013

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium
für Bildung
und Forschung**

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

Inhaltsverzeichnis

1	Zielstellung	3
2	Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	6
3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	7
4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	8
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	9
6	Theoretische Grundlagen	10
7	Experimentelles.....	13
7.1	Verwendete Geräte und Messmethoden	13
7.1.1	Statische Gasadsorption.....	13
7.1.2	Mischungsherstellung	13
7.1.3	Vulkametrie und Vulkanisation	14
7.1.4	Zugprüfung.....	14
7.1.5	Multihysteresemessungen für Anpassungen an das DFM	15
7.1.6	Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)	16
7.1.7	Bruchmechanik: dynamische Risswachstumsbeständigkeit.....	17
7.1.8	Dielektrische Spektroskopie	18
7.1.9	Gas-Permeationsmessungen	19
7.2	Kompositbestandteile.....	19
7.2.1	Eingesetzte Polymere	19
7.2.2	Weichmacher	20
7.2.3	Füllstoffe	21
7.2.4	Kieselsäure	21
7.2.5	Dispergierhilfsmittel und Vernetzungssystem	21
8	Screening zur Verfügbarkeit von Ausgangsmaterialien.....	22
9	Darstellung der erzielten Ergebnisse	28
9.1	Charakterisierung der eingesetzten Füllstoffe mittels statischer Gasadsorptionsmessung	28
9.2	Herstellung der Proben	34
9.3	Dispersion.....	35
9.3.1	Lichtmikroskopische Charakterisierung der Dispersion	35
9.3.2	TEM Analyse der Dispersion im nm-Bereich.....	37
9.3.3	Vordispergierung von Graphenen in Alkohol mittels Ultraschallbehandlung ..	38
9.4	NR-Komposite	43
9.4.1	Expandierter Graphit in NR	43
9.4.2	Graphene in NR.....	44
9.4.3	Hybridsystem: NR 90 phr Silika / Austausch exp. Graphit.....	45
9.5	LSBR-Komposite	46
9.5.1	Vergleich der Füllstoffe	46
9.5.2	LSBR-Komposite mit xg C 750	47
9.5.3	Hybridsysteme	48
9.5.4	Gas-Permeation	60
9.5.5	Mikromechanische Materialparameter	61
9.6	NBR-Komposite	66
9.6.1	Vergleich von Ruß und Graphenen	66

9.6.2	Einfluss des Nitrilgehaltes	75
9.6.3	Abrieb	76
9.6.4	Reibung	76
9.7	Verlängerung: Analyse der NBR-Proben mittels DFM und Bruchmechanik.....	86
9.7.1	Multihysterese und Auswertung mittels DFM-Modell.....	86
9.7.2	Bruchmechanik	90
10	Zusammenfassung	93
11	Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit	94
12	Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritte bei anderen Stellen	94
13	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	94
14	Literaturangaben.....	96

1 Zielstellung

Die Anwendungsbereiche von elastomeren Werkstoffen sind sehr vielfältig in Industrie, Technik und Gesellschaft. Die Weltkautschukproduktion betrug 2007 insgesamt 23.260.000 t (Quelle: WDK). Aufgrund der weitreichenden Anforderungen bezüglich thermischer und mechanischer Beständigkeit, chemischer Stabilität und angepasster mechanischer Eigenschaften ist die Optimierung der eingesetzten Verbundprodukte von großer Bedeutung.

Das Gesamtziel im Rahmen dieses Vorhaben ist die Entwicklung neuer innovativer Elastomer-komposite auf Graphen-Basis, um beispielsweise im Automobilbereich die Funktionalitäten von Reifen und technischen Elastomerprodukten (z.B. Lager, Luftfedern, Schläuche, usw.) mit Hilfe neuartiger Ansätze der Nanowerkstofftechnologie in den Bereichen Sicherheit, Komfort und Nachhaltigkeit zu verbessern. Neben ökologischen Vorteilen, die sich beispielsweise durch Ressourcenschonung aus **einer verlängerten Lebensdauer** oder **der Reduktion des Rollwiderstandes** von Reifen ergeben, sind hier insbesondere durch die Anisotropie als auch durch die Zweidimensionalität der Graphene Verbesserungen in der Medienbeständigkeit (Nutzung von Biokraftstoffen) und Permeation zu erwarten. Zusätzlich können aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Graphene **antistatische Eigenschaften** realisiert werden. Aus der Zweidimensionalität der Graphene lassen sich des Weiteren neuartige Konzepte zur Verbesserung der Rissbeständigkeit und Haltbarkeit eines Reifens, besonders unter sog. Off-Road-Bedingungen, ableiten.

Weiterhin ist zu erwarten, dass das Eigenschaftsprofil der resultierenden Komposite die Vorteile der neuen Nano-Füllstoffe Schichtsilikate (hohe Permeationsdichtigkeit) und Carbon-Nanotubes (hohe Leitfähigkeit) vereinigt. Zusätzlich sollen in Kombination mit konventionellen Füllstoffen hierbei **neue Füllstoff-Hybridssysteme** für Hochleistungswerkstoffe entwickelt werden. Des Weiteren spielt die Aufklärung der **Wechselwirkung** von Graphenen und Graphenoxiden mit der Elastomermatrix eine zentrale Rolle.

Wissenschaftliches Ziel ist zunächst die Optimierung der Dispersion von Graphen-Füllstoffen in Elastomermatrizes. Dafür sind zum einen Dispersionstechniken zu optimieren, als auch Analysemethoden zur Dispersionsbestimmung zu entwickeln. Darüber hinaus ist die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen Oberflächenstruktur und Morphologie der Graphensysteme und dem mechanischen sowie elektrischen Eigenschaftsprofil von Hochleistungselastomeren von Bedeutung. Hierbei spielt, neben der direkt chemischen Anbindung im Fall von Graphenoxiden auch die physikalische Anbindung durch Adsorption von Polymerketten eine Rolle. Großer Wert wird auch auf die Untersuchung eines Graphen-Netzwerks gelegt, wobei vor allem auf den Leitungsmechanismus im Komposit fokussiert wird. Speziell Veränderungen des Leitfähigkeits-Netzwerks unter Dehnung spiegeln die Stabilität des

Netzwerks und möglicherweise auch die des Komposits wider. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Struktur-Eigenschaftskorrelation der Nanokomposite sollen zeigen, in wie weit die Modellierbarkeit mittels universeller physikalischer Konzepte möglich ist, um daraus technische Lösungen für prozessfähige neue Werkstoffe abzuleiten.

Die **technischen Ziele** dieses Vorhabens bestehen in der Entwicklung mechanisch stabiler und medienbeständiger Graphen-Elastomerkomposite und deren Bewertung hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit im Automobilbereich. Dies beinhaltet die Entwicklung von neuartigen Systemen, die den vielfältigen Anforderungen an elastomere Funktionswerkstoffe, wie z. B. hohe dynamische Belastbarkeit und Abriebsfestigkeit, Permeationsdichtigkeit oder hinreichende elektrische Leitfähigkeit genügen. Im Bereich technischer Gummiprodukte eröffnet sich durch die zu erwartenden Verbesserungen ein breites Anwendungsspektrum für Graphen als nano-skaligen Füllstoff. So können z.B. für Schlauchleitungen erhöhte Anforderungen bezüglich der Lebensdauer und einer niedrigen Permeabilität gestellt (Sicherheit, Ökologie) werden. Das dynamische Verhalten für Anwendungen in der Schwingungstechnik kann optimiert und auch neue Wege zur Sicherung elektrischer Eigenschaften realisiert werden (Sicherheit, Komfort).

Industrielle und gesellschaftliche Relevanz

Die Ergebnisse des vorgeschlagenen Verbundvorhabens im Rahmen des BMBF – Rahmenprogramms „Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft“ finden im wesentlichen Verwendung im Bereich der Automobilzulieferindustrie, jedoch auch in den Branchen Maschinenbau, Bergbau, Schifffahrt, Luft- und Raumfahrt. Darüber hinaus können die Werkstoffentwicklungen auch auf weitere industrielle Anwendungen und Branchen übertragen werden. Bezogen auf die Anwendung im Fahrzeug sind speziell für Reifen und technische Elastomerprodukte Verbesserungen zu erwarten, welche mit den bisherigen Möglichkeiten nicht erreichbar sind. Speziell die geringe Lebensdauer von LKW-Reifen, aufgrund des hohen Gewichtes und der damit verbundenen hohen dynamischen Belastung und daraus resultierenden Erwärmung (heat build up), ist ein aktuelles Problem. Durch Optimierung der dynamischen Eigenschaften (geringere Energiedissipation unter mechanischer Verformung, reduziertes Risswachstum) ist hier eine verlängerte Lebensdauer darstellbar. Die Konzepte sind angepasst auch auf Pkw-Reifen übertragbar. Durch das aktuell diskutierte Reifenlabel für diese Reifenkategorie, welches 2012 eingeführt wurde, um den Verbraucher über Nass-Bremsleistung, Rollwiderstand und Abrollgeräusche zu informieren, werden neue Standards für Reifen gesetzt, die den Einsatz innovativer Materialien und Technologien erfordern. Nach Angaben der “Impact Assessment Study on Possible Energy Labelling of Tyres, EPEC, 31.07.2008” würden 38% der gegenwärtigen Reifen in Europa die zukünftig verbindlichen Standards nicht erreichen. In diesem Zusammenhang können insbesondere Graphene, mit ihren speziel-

len Eigenschaften wie hohe elektrische Leitfähigkeit, große Oberfläche und Schichtstruktur, zur Problemlösung beitragen.

Kooperationspartner und industrieller Beirat

Das Projekt wurde in Kooperation mit dem IPF Dresden mit fachlicher Unterstützung in Form von Diskussionen und experimentellen Versuchsreihen durch einen industriellen Beirat durchgeführt. Der industrielle Beirat wurde von den folgenden Firmen gestellt:

- ContiTech AG
- Continental Reifen GmbH
- Rheinchemie Rheinau GmbH
- Orion Engineered Carbons

2 Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden neue innovative Füllstoffe auf Kohlenstoffbasis, die sich durch nanoskalige Strukturen im Größenmaßstab unter 10 nm in der Dicke im Elastomer auszeichnen, eingesetzt, um die Funktionalitäten von Reifen und technischen Elastomerprodukten mit Hilfe neuartiger Ansätze der Nanowerkstofftechnologie zu verbessern.

Die neuen nanoskaligen Füllstoffe mussten dafür identifiziert, hergestellt und in Elastomermatrizes dispergiert werden. Füllstoffe, welche als geeignet erkannt wurden, sollten dann hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit durch Untersuchungen am Elastomer werden. Dabei wurde die Aufklärung des detaillierten Einflusses von Strukturen und Morphologien der neuartigen nanoskaligen Füllstoffe auf das Eigenschaftsprofil von Elastomerprodukten angestrebt. Die Wechselwirkung des Füllstoffes mit der Polymermatrix ist von großer Bedeutung, da hierüber wesentlich die verstärkende Wirkung der Füllstoffe bestimmt wird. Diese Wechselwirkung wird sowohl von den Füllstoffeigenschaften, aber auch von den Eigenschaften der Polymere beeinflusst. Das Forschungsspektrum des DIK umfasste Fragen der Ermüdung und Bruchmechanik gefüllter Elastomere und Problemstellungen der Tribologie von Elastomeren, wie z. B. Reibung, Abrieb und Verschleiß. Für konventionelle Füllstoffe wurden die Eigenschaften von Füllstoffnetzwerken in Elastomeren bereits mittels universeller Skalengesetze modelliert.

Die Wirkung neuer nanoskaliger Füllstoffe war in diesem Zusammenhang bisher unbekannt und sollte durch Arbeiten zu der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung im Rahmen dieses Vorhabens erarbeitet werden. Es war jedoch größtenteils unklar, welche alternativen Füllstoffe am besten in Frage kommen, da die morphologischen Fragestellungen noch nicht geklärt waren. Für die Dispergierung von nanoskaligen Füllstoffen fehlte entscheidendes Knowhow. So war ungeklärt, wie eine zufriedenstellende Exfolierung und Anbindung in der Kautschukmatrix erfolgen kann.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

1. Screening und Validierung

- Identifikation neuer vielversprechender nanoskaliger Füllstoffe anhand von Literaturdaten und durch eigene Versuchsprogramme
- Systematische Untersuchung makroskopischer Eigenschaften von nanostrukturierten Werkstoffen
- Bewertungskriterien: Füllstoffmorphologie, Füllstoff-Netzwerke und Überstrukturen, Anbindung an Polymerketten, Dispersion in Polymermatrix

2. Charakterisierung

- Herstellung von Elastomerproben auf Basis von Füllstoffen, welche im Screening positiv bewertet wurden
- Charakterisierung der Füllstoffmorphologie mittels statischer Gasadsorptionsmessungen
- Optimierung des Mischprozesses im Labormaßstab

3. Compounding und Eigenschaftsprüfung

- Herstellung von Elastomerproben auf Basis der identifizierten Füllstoffe im Technikumsmaßstab
- Charakterisierung des Dissipations- und Relaxationsverhaltens auf breiter Temperatur- und Frequenzskala (dielektrische Relaxationsspektroskopie, dynamisch-mechanische Analyse)
- Untersuchung der Dispersion mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)
- Bestimmung der mikroskopischen Materialparameter der Nanokomposite (Polymer- und Füllstoffnetzwerk) über Spannungs-Dehnungszyklen bei mittleren und großen Deformationen

4. Verlängerung: Untersuchung der Bruchmechanischen Eigenschaften

- Durchführung bruchmechanischer Analysen zur Beurteilung der Rissbeständigkeit
- Quasistatische Zug-Dehnungsmessungen und Anpassung mit dem DFM

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Gebrauchseigenschaften dynamisch-mechanisch beanspruchter Elastomerkomposite (z. B. Steifigkeit, Dämpfung, Verschleißfestigkeit) sind mit charakteristischen frequenz-, temperatur- und amplitudenabhängigen Energiedissipationsmechanismen verknüpft, die sich auf spezifische Polymer-Polymer-, Polymer-Füllstoff- und Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen zurückführen lassen. Jede Gebrauchseigenschaft eines Elastomerbauteiles ist z.B. in dem Verlustfaktor $\tan \delta = f(\omega, T, \varepsilon)$ als Maß für den Energieverlust bei einem konkreten Parametersatz lokalisiert. Die Anbindung von Elastomeren an nanostrukturierte Füllstoffe wird wiederum neben der Oberflächenenergetik maßgeblich von der Morphologie der Füllstoffoberfläche beeinflusst [1] [2] [3]. Dabei wirken sich insbesondere die eingeschränkten Geometrien im Bereich der Füllstoffoberfläche auf die Dynamik von Polymerketten aus [4], welche sich z. B. in dünnen Filmen durch eine starke Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Filmdicke zeigt und mit einer Absenkung der Glasübergangstemperatur beschrieben wird [5].

Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften hängt zusätzlich mit einer Aggregation (d.h. Ausbildung von Füllstoff-Füllstoff-Kontakten) der Füllstoffpartikel in der Kautschukmatrix und der Ausbildung eines energieelastischen Füllstoffnetzwerkes zusammen. Dieses dominiert die Kraftübertragung des Systems und bildet ein sogenanntes penetrierendes Netzwerk mit der Matrix. Die Rolle des Füllstoff-Netzwerkes in verschiedenen Aspekten der Elastomer-Verstärkung geht zurück auf die frühen Arbeiten von Payne [6], [7] und ist später von verschiedenen Autoren [8], [9], [10] untersucht worden. Durch die Bildung des Füllstoff-Netzwerkes oberhalb der Perkolationsschwelle kommt es zu einem Anstieg des Moduls mit zunehmendem Füllstoff-Volumenbruch, welcher mit einem Potenzgesetz beschrieben werden kann. Der Exponent 3.5 resultiert aus der fraktalen Struktur der Füllstoff-Cluster. Er lässt sich theoretisch mit Hilfe des Cluster-Cluster-Aggregations-Modells herleiten [1] und wurde für verschiedenste Polymer-Füllstoff-Kombinationen experimentell nachgewiesen [11]. Die Struktur-Wirkungs-Mechanismen von Füllstoffnetzwerken in Elastomeren sind bisher jedoch noch nicht vollständig verstanden. Die Beeinflussbarkeit der oben genannten Wechselwirkungen als Basis für die Modifikation der viskoelastischen Eigenschaften ist für herkömmliche ruß- und kieselsäuregefüllte Elastomerkomposite jedoch stark eingeschränkt und technologisch weitestgehend ausgereizt. Aus diesem Grund werden zum jetzigen Zeitpunkt neuartige nanoskalige Füllstoffe in verschiedenen Anwendungsbereichen untersucht. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei auf Schichtsilikaten und Carbon-Nanotubes.

Graphene bilden eine Mischung aus beiden: auf Grund Ihrer mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie auf Grund ihrer plättchenförmigen Geometrie scheinen sie vielversprechendes Potential zu liefern. In dieser Studie werden Gra-

phene hinsichtlich Ihres Verstärkungspotentials als Nanofüllstoff untersucht. Sie sind 200-mal stärker als Stahl und nur eine Atomschicht dick, das stärkste und dünnste Material, das jemals vermessen wurde. Es bietet ein weites Potential an Anwendungen: Elektronik, flexible Touchscreens, Sensoren und in Kompositmaterialien. Konstantin Novoselov und Andre Geim von der Manchester University wurde 2010 mit dem Nobel Preis in Physik für Ihre Arbeiten an Graphenen ausgezeichnet.

Aufgrund ihrer einzigartigen Kombination von mechanischen Eigenschaften, hoher elektrischer Leitfähigkeit und hoher Wärmeleitfähigkeit sind Graphene prädestiniert als innovative Füllstoffe für Elastomerkomposite. Auf Grund der guten bereits mit CNTs als Füllstoffe in Elastomerkompositen erzielten Ergebnisse. [12], [13], [14], [15], [16], [17] ist es nur ein Schritt weiter Graphene einzusetzen. Graphene, expandierter Graphit und Grapheneoxide sind bereits im Fokus von Untersuchungen als Füllstoffe für Polymere Nanokomposite [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24].

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

- keine Angabe -

6 Theoretische Grundlagen

Das **Dynamische Flokkulationsmodell** (DFM) kombiniert etablierte Konzepte der Gummielastizität mit einem mikromechanischen Ansatz dynamischer Füllstoffflokulation in Elastomeren unter Zugbelastung bei unterschiedlichen Dehnungen. Die Spannungsantwort von gefüllten Elastomeren als Funktion der Deformation wird folgendermaßen aus mesoskopischen Phänomenen hergeleitet: An nicht konditionierten, jungfräulichen gefüllten Elastomeren findet unter steigender Deformation ein sukzessives Brechen von Füllstoffclustern mit statt. Bei diesem Prozess findet zunächst ein Brechen der größten Cluster statt und setzt sich fort bis hin zu einer minimalen Clustergröße. Bei Verringerung der Deformation findet eine komplette Reaggregation der Füllstoffpartikel statt. Diese Füllstoffbindungen, die nun wieder entstehen nach dem sie einmal zerstört wurden, sind signifikant schwächer als die Bindungen im jungfräulichen Elastomer. Bei nachfolgenden Zyklen einer vorkonditionierten, durch Füllstoff verstärkten Elastomerprobe können zwei mikromechanische Mechanismen unterschieden werden:

(i) Hydrodynamische Verstärkung der Elastomermatrix durch einen Anteil von starren Füllstoffaggregaten mit jungfräulichen Füllstoff-Füllstoffbindungen, welche noch nicht durch vorangegangene Zyklen gebrochen wurden.

(ii) Zyklischer Zusammenbruch und Reaggregation des übrig gebliebenen Anteils an weicheren Füllstoffclustern, welche durch vorangegangene Deformationen beschädigte und deshalb auch schwächere Füller-Füllerbindungen haben.

Der Anteil an starren, ungebrochenen, Füllstoffclustern wird kleiner mit zunehmender Dehnung, während der Anteil an weichen Clustern größer wird. Das mechanische Verhalten der weichen Füllstoffcluster weist auf einen viskoelastischen Effekt hin. Jede Arte von Clustern die im Spannungsfeld der Elastomermatrix gezogen werden, speichert Energie, die beim Bruch der Cluster dissipiert wird. Dieser Mechanismus führt zu einem Füllstoff induzierten viskoelastischen Hysteresisbeitrags zur totalen Spannung, welcher die innere Reibung der gefüllten Elastomerprobe signifikant beeinflusst. Dieses Hystereseverhalten ist auch vorhanden im Grenzfall quasistatischer Deformation, wenn es keine explizite Zeitabhängigkeit der Spannungs-Dehnungszyklen gibt.

Demzufolge besteht die scheinbare Spannung in dem DFM aus zwei Bestandteilen: (i) Die Spannung der Elastomermatrix inklusive der hydrodynamischen Verstärkung und (ii) der Spannung der deformierten und gebrochenen Füllstoffclustern. Die freie Energiedichte eines mit Füllstoff verstärkten Elastomers ist gegeben durch

$$W(\varepsilon_{\mu}) = (1 - \Phi_{\text{eff}})W_R(\varepsilon_{\mu}) + \Phi_{\text{eff}} W_A(\varepsilon_{\mu}) \quad (1)$$

wobei ϕ_{eff} der effektive Füllstoffvolumenbruch der strukturierten Füllstoffpartikel ist, zum Beispiel Rußaggregate. Der erste Summand enthält die im Gleichgewicht gespeicherte Energiedichte in der gedehnten Elastomermatrix. Diese beinhaltet hydrodynamische Dehnungsverstärkungseffekte abhängig vom Anteil an steifen Füllstoffclustern welche noch starke, jungfräulich, Füllstoff-Füllstoff-Bindungen haben. Der zweite Summand beinhaltet die gespeicherte Energie des im deformierten Spannungsfeld der Elastomermatrix verformten restlichen Teils der Cluster, die weicher sind und bereits geschädigte Bindungen haben.

Die Freie Energiedichte der gezogenen Elastomermatrix wird durch das nichtaffine Röhrenmodell der Gummielastizität beschrieben [25]:

$$W_R(\varepsilon_\mu) = \frac{G_c}{2} \left\{ \frac{\left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_\mu^2 - 3 \right) \left(1 - \frac{T_e}{n_e} \right)}{1 - \frac{T_e}{n_e} \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_\mu^2 - 3 \right)} + \ln \left[1 - \frac{T_e}{n_e} \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_\mu^2 - 3 \right) \right] \right\} + 2G_e \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_\mu^{-1} - 3 \right) \quad (2)$$

Die erste Klammer von Gleichung (1) berücksichtigt die Knoten (Vernetzungspunkte) zwischen Ketten mit einem elastischen Modul G_c . Dieses ist proportional zur Netzknotendichte. Der zweite Summand rührt von den Einschränkungen der Segmentfluktuationen durch Kettenverhakungen, wobei das Verhakungsmodul G_e proportional zur Verhakungsdichte des Elastomers ist. Auf Grund der endlichen Dehnbarkeit des realen Polymernetzwerkes – im Gegensatz zu idealen Gaussketten - muss der erste Teil um einen Term erweitert werden. Die endliche Dehnbarkeit wird dabei als Verhältnis n_e/T_e gewählt. Dabei ist n_e die Anzahl statistischer Kettensegmente zwischen zwei benachbarten Verhakungen und T_e ist der Einfangfaktor, der den Anteil elastisch aktiver Verhakung beschreibt. Da T_e mit wachsender Zahl der Netzknoten wächst ($0 < T_e < 1$), wird die endliche Dehnbarkeit kleiner mit steigender Vernetzungsdichte.

Die Hydrodynamische Verstärkung wird durch die steifen Füllstoffcluster mit unbeschädigten Bindungen im jungfräulichen und unbeschädigten Zustand des Elastomerprobe vergrößert. Dies wird durch den Dehnungsverstärkungsfaktor X , ausgedrückt, welcher die Beziehung zwischen der äußeren Deformation ε_μ der Probe und der intrinsischen Dehnungsverhältnis λ_μ der Elastomermatrix wiedergibt:

$$\lambda_\mu = 1 + X \varepsilon_\mu \quad (3)$$

Der Dehnungsverstärkungsfaktor hängt im DFM von der Vorkonditionierung der Probe ab und ist Ursache für den Effekt der Spannungserweichung von Füllstoff verstärkten Elastomeren. Im Fall von vorkonditionierten Proben mit Deformationen kleiner als den Vorangegangenen ($\varepsilon_\mu < \varepsilon_{\mu, \text{max}}$) ist der Spannungsverstärkungsfaktor X unabhängig von der Deformation

und ist gegeben durch $\varepsilon_{\mu,max}$: $X = X(\varepsilon_{\mu,max})$. Für die erste Deformation von jungfräulichen Proben hängt dieser von der externen Dehnung $X = X(\varepsilon_{\mu})$ ab. Für fraktale Cluster können $X(\varepsilon_{\mu,max})$ und $X(\varepsilon_{\mu})$ aus der Mittelung über die Größenverteilung der starren Cluster in allen Raumrichtungen bestimmt werden. Im Fall von vorkonditionierten Proben führt dies zu:

$$X(\varepsilon_{\mu,max}) = 1 + c \Phi_{eff}^{\frac{2}{3-d_f}} \sum_{\mu=1}^3 \frac{1}{d} \left\{ \int_0^{\xi_{\mu,min}} \left(\frac{\xi'_{\mu}}{d} \right)^{d_w-d_f} \phi(\xi'_{\mu}) d\xi'_{\mu} + \int_{\xi_{\mu,min}}^{\infty} \phi(\xi'_{\mu}) d\xi'_{\mu} \right\} \quad (4)$$

c ist eine Konstante der Ordnung eins, Φ_{eff} ist der effektive Füllstoffvolumenbruch, ξ_{μ} ist die Clustergröße, d ist die Partikelgröße, $d_f \approx 1.8$ massenfraktale Dimension und $d_w \approx 3.1$ ist der anormale Diffusionsexponent der Cluster-Cluster-Aggregation. $\phi(\xi_{\mu})$ ist die normalisierte Größenverteilung und kann aus der Smoluchowski Gleichung der Kinetik der Cluster-Cluster-Aggregation von Kolloiden hergeleitet werden. Die Integrationsgrenze $\xi_{\mu,min}$ hängt von der maximalen und minimalen Spannung in der Elastomermatrix ab und wird wie folgt berechnet:

$$\xi_{\mu,min} = \frac{d \cdot s_v}{\sigma_{R,\mu}(\lambda_{\mu,max}) - \sigma_{R,\mu}(\lambda_{\mu,min})}. \quad (5)$$

Der Parameter s_v stellt hierbei die Festigkeit der unbeschädigten Bindungen dar.

Mit $x_{\mu} \equiv \xi_{\mu}/d$ und der normalisierten mittleren Clustergröße $x_0 \equiv \xi_0/d$ ergibt sich:

$$\phi(x_{\mu}) = \frac{4 x_{\mu}}{x_0} \exp\left(-\frac{2 x_{\mu}}{x_0}\right) \quad \mu = 1, 2, 3 \quad (6)$$

Es ist hervorzuheben, dass mit dieser Verteilungsfunktion die Integrale in Gleichung (5) und (7) analytisch gelöst werden können.

Der zweite Summand in Gleichung 1 beschreibt die gespeicherte Energie der stark deformierten Füllstoffcluster. Dieser liefert eine Füllstoffinduzierte Hysterese, hervorgerufen durch zyklisches Dehnen, Zusammenbrechen und Reaggregieren, welches durch ein Integral über die weichen Füllstoffcluster in Zugrichtung mit $\dot{\varepsilon}_{\mu} > 0$ anhand von dehnungsabhängigen Obergrenzen beschrieben wird:

$$W_A(\varepsilon_{\mu}) = \sum_{\mu}^{\dot{\varepsilon}_{\mu} > 0} \frac{1}{2d} \int_{\xi_{\mu,min}}^{\xi_{\mu}(\varepsilon_{\mu})} G_A(\xi'_{\mu}) \varepsilon_{A,\mu}^2(\xi'_{\mu}, \varepsilon_{\mu}) \phi(\xi'_{\mu}) d\xi'_{\mu} \quad (7)$$

Wobei die Punkte auf dem Formelzeichen die zeitliche Ableitung markieren. Die Summe über die Dehnungsrichtungen mit ($\dot{\varepsilon}_{\mu} > 0$) impliziert, dass durch Strecken und Reaggregation (Kontraktion) in den Clustern Energie gespeichert wird. G_A ist das Elastizitätsmodul und $\varepsilon_{A,\mu}$ ist die Dehnung der weichen Füllstoffcluster in Raumrichtung μ . Die Abhängigkeit dieser Größen von der Clustergröße ξ und der äußeren Dehnung ε_{μ} kann aus grundlegenden mikromechanischen Überlegungen aus der Elastizitätslehre und Bruchmechanik für empfindliche Füllstoffcluster, eingebettet in einer deformierten Elastomermatrix, hergeleitet werden. Hier wird über den weichen Anteil der Füllstoffaggregate integriert und die obere Grenze errechnet sich mit:

$$\xi_{\mu}(\lambda_{\mu}) = \frac{d \cdot s_d}{\sigma_{R,\mu}(\lambda_{\mu}) - \sigma_{R,\mu}(\lambda_{\mu,\min})}. \quad (8)$$

Entsprechend dem Integrationsbereich stellt s_d die Festigkeit der geschädigten Bindungen dar. Für eine Anpassung des Modells an Messdaten sind die Parameter G_e , G_c und n polymerspezifische Parameter, wohingegen die Parameter s_d , s_v , Φ_{eff} und x_0 Füllstoffeffekte abbilden. Daraus lassen sich auch von der Dehnung abhängige Integralgrenzen definieren $\xi_{\mu} = \xi_{\mu}(\varepsilon_{\mu})$ und $\xi_{\mu,\min} = \xi_{\mu,\min}(\varepsilon_{\mu,\max})$. Eine detailliertere physikalische Beschreibung des DFM und einige experimentelle Tests lassen sich in den Referenzen finden, [1], [26], [27], [28] und [29].

7 Experimentelles

7.1 Verwendete Geräte und Messmethoden

Die in diesem Bericht dargestellten Ergebnisse stammen von Messungen und Proben die bis auf einen Teil der Permeationsmessungen (Dank an die Continental Reifen AG) im DIK hergestellt und durchgeführt wurden. Dabei wurde von dem vorhandenen Know How durch langjährige Expertise der Elastomer-Nanokomposit-Herstellung und Charakterisierung profitiert. Das DIK besitzt einen ausgezeichneten und breitaufgestellten Instrumentenpark.

7.1.1 Statische Gasadsorption

Die verwendeten Füllstoffe wurden mittels Die Adsorptionsanlage BELsorp max von BEL inc® Japan kann an 2 unabhängigen Mess-Ports hochaufgelöste, volumetrische Gasadsorptionsmessungen durchführen. Dabei können Drücke von unterhalb $5 \cdot 10^{-7}$ bis zu 1 bar erreicht werden. Es können unterschiedliche Gase (Einfluss des Gasmolekülgröße und Wechselwirkungspotential) verwendet werden, bei der entsprechenden Kondensationstemperatur bei 1 bar. Hier wurden das klassische BET-Gas Stickstoff (77° K) sowie zum Vergleich das Polymer-analoge 1-Buten (267 K) verwendet. Der zu vermessene Füllstoff wird bei 300° C (Kohlenstoff) für drei Stunden ausgeheizt um eventuelles Perlmittel, Wasser und sonstige Verunreinigungen zu beseitigen.

7.1.2 Mischungsherstellung

Die Mischungsherstellung wurde hauptsächlich mit einem **Labormessknetter** durchgeführt. Das PolyLab-System besteht aus einem Motoraggregat an das entweder ein Laborextruder bzw. zwei unterschiedliche Mischkammern mit jeweils 300 ml bzw. 60 ml Mischvolumen (bei jeweils 70 % Füllgrad) angeschlossen werden können. Die Kammern werden elektrisch beheizt und können mittels Luftkühlung zum Teil hitzereguliert werden. Bei der Mischgeometrie handelt es sich um zwei Banbury-Rotoren die tangential (nicht ineinandergreifend) arbeiten. Beim Mischvorgang werden

Drehmoment, Drehzahl, Masse Temperatur der Mischkammer sowie die Temperatur der Mischung (Thermoelement ragt in die Mischkammer) aufgezeichnet.

Mit einem **Laborwalzwerk** wurde das Vernetzungssystem eingearbeitet sowie auch zum Teil dehnungsinduzierte Orientierungen erzeugt. Dieses Walzwerk wird mittels Wasser gekühlt. Der Spaltabstand wurde vom Volumen der Kompositschmelze abhängig variiert.

7.1.3 Vulkametrie und Vulkanisation

Der Vulkanisierungsprozess –thermisch induzierter Aufbau des Füllstoffnetzwerkes und chemische Vernetzung der Polymerketten- wurde mittels Schwingrheometrie mit dem Vulkameter, Alpha Technologies MDR 2000E, sowie dem Rubber Process Analyser, Alpha Technologies RPA 2000, gemessen. Beide Geräte besitzen eine identische Messkammergeometrie. Bei konstanter Vulkanisationstemperatur ($T = 160^\circ \text{C}$) wird bei einem Auslenkungswinkel von 0.5° , was ungefähr einer Deformation von 6 % entspricht, und einer Frequenz von 1.66 Hz das benötigte Drehmoment gemessen. Dabei wird der Realteil $-S'$ ausgewertet und die sogenannte t_{90} – Zeit bestimmt: der Zeitpunkt, an dem S' 90 % des Maximums erreicht hat. Diese Zeit dient als Grundlage für die Vulkanisationszeit der Proben um eventuelle Reversion, thermische Alterung und / oder Übervernetzung zu vermeiden.

Die **Vulkanisation** wurde mittels Vulkanisationspressen (Rucks Maschinenbau KV 207.00 bzw. Wickert & Söhne WLP63/3,5/3) durchgeführt. Erstere kann programmiert werden und ist evakuierbar. Beide Pressen sind elektrisch beheizt. Die Vulkanisationstemperatur betrug 160°C und die Kraft war ca. $1.75 \cdot 10^6 \text{ N}$ bzw. $3.43 \cdot 10^6 \text{ N}$. Die zu vulkanisierende Schmelze wurde in entsprechende rechteckige Formen für 2 mm (angestrebte) dicke Platten (Maße: Breite x Länge x Höhe, 180 mm x mm 80 x 1,8 mm) bzw. Hantelproben (Durchmesser 15 mm) gelegt und unter Einwirkung von Druck und Temperatur vulkanisiert. Dabei wurde zuerst 10 Sekunden evakuiert (Vakuum gezogen) bzw. nach Zusammenfahren der Presse dreimal belüftet (Platten auseinander gefahren) um eventuelle Lufteinschlüsse zu vermeiden / reduzieren. Die Vulkanisation wird nach folgender Formel t_{90} –Zeit + Probendicke in min / mm berechnet: + 2 min (Platte) bzw. + 15 min (Hantel).

7.1.4 Zugprüfung

Die Zugprüfung, Messung der Spannungsantwort als Funktion der Dehnung, wurde mittels Universalprüfmaschinen (Zwick 1445 bzw. Zwick Z010), uniaxial, durchgeführt. Dabei wurden hauptsächlich S3a-, zum Teil auch S2 Stäbe, in den mechanischen (Spannfeder) bzw. Pneumatischen Probenhalter eingebaut und gezogen bis zum Reißen der Probe oder eventuelles Herausrutschen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur (22°C , temperiert), 0.5 N Vorkraft und einer Traversengeschwindigkeit von 200 mm / min durchgeführt. Dies entspricht einer Dehnrates von

$\dot{\epsilon} \approx 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. Aus statistischen Gründen und Test der Homogenität der Proben (Probenschwankungen aufgrund von eventueller Orientierungseffekte, Dispersion usw.) wurden 5 Probenkörper pro Komposit vermessen.

7.1.5 Multihysteresemessungen für Anpassungen an das DFM

Als Erweiterung der quasistatischen Zugprüfung wird die sogenannte Multihysterese-messung an Hantelprüfkörpern durchgeführt. Das Messprinzip ist in Abbildung 1 am Beispiel eines mit Ruß gefüllten EPDMs wiedergegeben. Die Probe wird mit einer Einspannvorrichtung mit der Universalprüfmaschine (Zwick Z010) uniaxial und quasistatisch, vermessen. Bei einer Traversengeschwindigkeit von 50 mm / min werden 5 Deformationszyklen pro Deformationsstufe bei ansteigenden Deformationsmaxima angefahren und die Kraft gemessen, woraus die Spannung als Funktion der Deformation berechnet wird. Diese Vorkonditionierung führt zu einem Spannungsgleichgewicht des Elastomers. Diese Daten können dann mittels Dynamischen Flokkulationsmodells angefitet und ausgewertet werden.

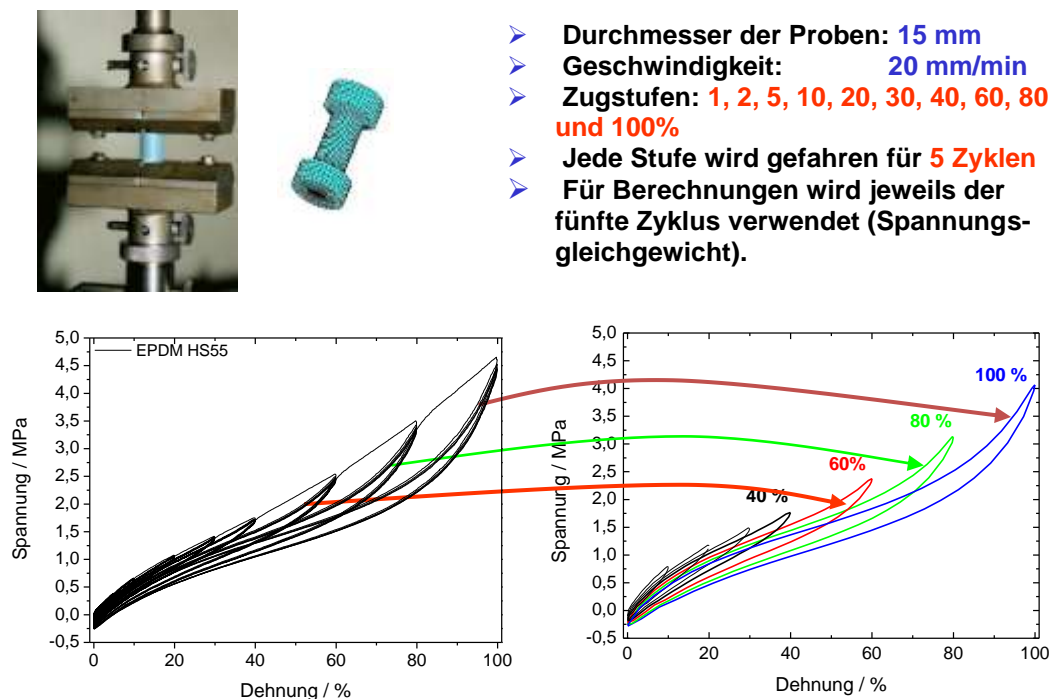


Abbildung 1 Hantelprobe mit Einspannvorrichtung und Messparameter zur Durchführung der Multihysterese-messungen (oben); Spannung-Dehnungs-Kurven am Beispiel eines mit Ruß gefüllten EPDMs bei verschiedenen Zugstufen (unten)



Abbildung 2 Rheometer (ARES, Rheometric Scientific) mit Probenhalter für Streifenproben und geöffneter Temperierkammer mit eingespannter Probe.

7.1.6 Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch mechanische Analyse (DMA) wurde mit einem Rheometer (Ares, Rheometric Scientific) an Streifenproben durchgeführt. Diese wurden aus 2 mm Platten herauspräpariert (Maße 30mm x 10mm x 2mm (HxBxT)). Die Probe wird in den speziellen Probenhalter, siehe Abbildung 2, eingebaut. Bei dieser Messung wird unter konstanter Normalkraft, hier 120 g Zugkraft, die Probe in Torsion vermessen. Das komplexe Schubmodul G^* und der Verlustfaktor $\tan \delta$ wird als Funktion der Temperatur bestimmt. Die Frequenz und die Deformationsamplitude werden konstant gehalten, hier $f = 10 \text{ Hz}$ und $\gamma = 0.1\%$. Die Temperaturrampe wurde von hohen zu niedrigen Temperaturen gefahren, $80^\circ - -40^\circ \text{ C}$. Der Ofen des Systems wird mittels flüssigen Stickstoffs betrieben. Dabei wird das Gas aufgewärmt und umspült die Probe und temperiert diese.

7.1.7 Bruchmechanik: dynamische Risswachstumsbeständigkeit

Die bruchmechanischen Eigenschaften von Elastomeren auf Graphenbasis wurden durch Analyse der dynamischen Risswachstumsrate unter zyklischer Belastung untersucht. Diese wurden mit dem Tear Analyzer System von Bayer/Coesfeld durchgeführt. Mit dem System können unterschiedliche Probengeometrien unter dynamischer Belastung harmonisch sowie gepulst unter Zug analysiert werden. Hierbei wird das Risswachstum an Elastomerproben sowie die aufgebrachte Spannung während des Belastungszyklus gemessen und die Weiterreißenergie (Tearing Energy) bestimmt. In dem hier gewählten Modus können bis zu 10 Proben gleichzeitig an

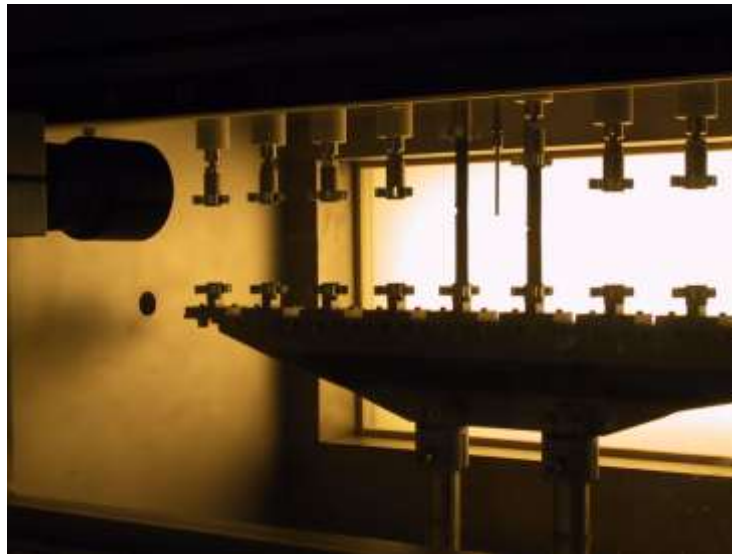


Abbildung 3: Tear Fatigue Analyzer System Bayer/Coesfeld, Risswachstumsbeständigkeit unter dynamischer Belastung, insbesondere praxisnahen Pulsen. Optische on-line-Erfassung und Quantifizierung der Rissfläche, Aufzeichnung der Energien. Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte zur Vorhersage der Bauteillebensdauer (Tearing Energy), Pulse bis ca. 10 ms, temperierbare Prüfkammer, in Luft oder N₂.

einzelnen Messplätzen bei vorgegebener Deformation und Vorkraft vermessen werden. Jeder Messplatz hat eine eigene Kraftmessdose welche zum Regeln einer konstanten Vorkraft zum straff ziehen der Probe sowie zum Messen der Kraft während der Belastung dient. Die Bestimmung der Tearing-Energie T basiert auf der folgenden semiempirischen Gleichung

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{\lambda}} W_{el}(\lambda)c \quad (9)$$

Hierbei ist c die gemittelte Risslänge, λ das Dehnungsverhältnis und $W_{el} = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \sigma_0$ die elastisch gespeicherte Energiedichte beim Dehnungszyklus weit entfernt von der Risspitze. Diese wird durch numerische Integration der gemessenen Spannungs-Dehnungs-Zyklen $\sigma_0 = F/A_0$ gegen die Dehnung bestimmt. Hierbei ist F die Zugkraft und A_0 der Probenquerschnitt der ungedehnten Probe. Die Spannungs-Dehnungs-Zyklen werden online während der Untersuchung für jeden 1200sten Zyklus optisch vermessen. Der bleibende Querschnitt der Probe nach Abzug der Rissfläche wurde als Referenzquerschnittsfläche A_0 genommen. Die Auswertung der Risswachstumsdaten zur Berechnung der Tearing-Energie wurde nur in dem Bereich durchgeführt, in welchem die Risslänge im Vergleich zur Probenbreite klein war.

Das zu vermessene Elastomerkomposit wird in einer speziellen Vulkanisationsform zu Platten hergestellt. Aus denen werden die Probenkörper in Streifenform,

65 x 15 x ca. 1.5 mm präpariert und mittig ca. 1 mm eingeritzt. Die Ausmessung der Risttiefe wird in Ruheposition automatisch mit einer Kamera durchgeführt und ausgewertet.

Die Untersuchungen wurden bei relativ hohen Dehnraten unter gepulster Belastung, Pulslänge 50 ms und mit 10 Pulsen pro Sekunde, durchgeführt. Dieser sogenannte High Severity-Modus ist praxisnäher als übliche harmonische Belastungen mit 1 oder 10 Hz. Des Weiteren werden können Erwärmungseffekte einen Einfluss haben. Deshalb und aufgrund des Temperaturbereichs des Glasübergangs -das Maximum des $\tan \delta$ liegt bei ca. 0 °C (10 Hz DMA)- wurden die Messungen temperiert bei 40 °C durchgeführt. Pro Amplitude wurden jeweils zwei Proben pro Elastomerkomposit (Zweierstatistik) vermessen. Die Amplituden der Deformation wurden zu $\gamma = 4, 6, 8, 12, 15, 20$ und 22,5% gewählt, wobei die Proben jeweils durch eine Vorbelastung von $F = 2$ N (ca. 90 kPa) straff gezogen wurden. Da die Proben bei 4 % teilweise optisch nicht auszuwerten waren, wurden diese nochmals mit einer Vorkraft von $F = 5$ N (ca. 220 kPa) vermessen. Dadurch, dass die Proben unterschiedlich steif sind, weicht die tatsächliche Deformation von der Gewählten um einige Prozent ab. Diese wird bei der automatischen Berechnung berücksichtigt.

In den Abbildung 75Abbildung 76Abbildung 77 sind die doppelt-logarithmischen Auftragungen der dynamischen Risswachstumsrate $dc=dn$ gegen die Weiterreißenergie (Tearing-Energie T mit n als Zyklenanzahl wieder gegeben. Diese Art der Auftragung zeigt einen linearen Verlauf, welcher als Paris-Plot bekannt ist. Hierbei sind α und β polymerspezifische Konstanten.

$$\frac{dc}{dn} = \alpha T^\beta \quad (10)$$

Diese Gleichung wurde an die experimentellen Daten gefittet, welche als durchgehende Linie in den Abbildungen eingefügt sind.

7.1.8 Dielektrische Spektroskopie

Die dielektrischen Messungen wurden mit einem Breitbandanalysator, dem BDS 40 von Novocontrol durchgeführt. Die Proben wurden mittels Stanzmesser zu $d = 20$ mm großen Scheiben aus ca. 2 mm dicken Vulkanisationsplatten präpariert. Um die Proben von eventuellen Oberflächenunreinheiten zu befreien und den Kontaktwiderstand zu minimieren wurden die Proben für 10 Minuten mittels Ultraschall behandelt (Bad) und anschließend von beiden Seiten für 10 Minuten mit Gold besputtert. Bei der Messung wird der Real- und Imaginärteil der Impedanz als Funktion der Frequenz bestimmt und daraus die Leitfähigkeit wie auch die Permittivität berechnet.

7.1.9 Gas-Permeationsmessungen

Die Permeationsmessungen wurden im DIK wie auch mit freundlicher Unterstützung bei der Continental Reifen GmbH an einem volumetrischen Messaufbau durchgeführt. Das Messprinzip beruht darauf, dass das zu untersuchende Elastomer als Membran (Dicke ca. 1 mm) vor einer Kammer mit konstantem Druck eingespannt wird und der Volumenstrom hinter der Probe optisch mittels Steigrohr vermessen wird. Es treten zwei Vorgänge auf: zum einen wird die Probe vom Gas durch Diffusion durchströmt bis diese gesättigt ist und daraufhin durch Permeation ein konstanter Volumenstrom fließt, der ausgewertet wird. Der Permeationskoeffizient ist definiert über den Volumenstrom

$$V = Q \cdot t \cdot \frac{\Delta p}{d} \cdot A \quad (11)$$

sowie Dicke und Durchmesser der Probe:

$$Q = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{\Delta p}{d} \cdot A \quad (12)$$

Die Parameter waren wie folgt: Stickstoff, 5 bar und 70° C im DIK und Luft, 4 bar und 60° Continental.

7.2 Kompositbestandteile

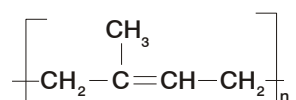
Alle Elastomere wurden mit dem gleichen Vernetzungssystem und dem Verarbeitungshilfsmitteln Zinkoxyd und Stearinsäure (Dispergierhilfsmittel und Aktivator der Schwefelvernetzung) hergestellt. Genauso verhält es sich bei Silanisierungen bei Systemen mit gefällter Kieselsäure (Silika).

7.2.1 Eingesetzte Polymere

Im Laufe des Projektes wurden drei unterschiedliche Kautschuke verwendet. Die ersten Versuche wurden mit Naturkautschuk durchgeführt. Aufgrund der sehr hohen Molmasse und damit hoher Viskosität treten extrem hohe Scherkräfte auf.

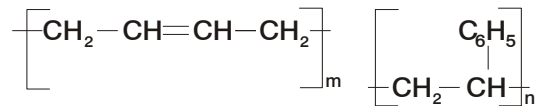
7.2.1.1 NR Naturkautschuk

Naturkautschuk wird im Plantagenanbau in Malaysia, Indonesien, Kenia und Brasilien aus der Pflanze *Hevea brasiliensis* gewonnen. Chemisch gesehen ist das Produkt der Biosynthese dieser Bäume ein Makromolekül, das aus dem Grundbaustein Isopren besteht. NR besteht zu 99 % aus cis-1.4-Polyisopren.



7.2.1.2 SBR Styrol-Butadien-Kautschuk

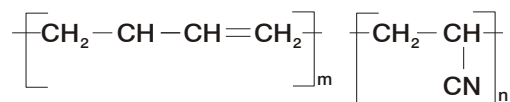
Das Monomer Styrol wird durch die Umsetzung von Äthylen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und anschließender Dehydrierung an Zinkoxid bei 600 °C hergestellt. Das zweite Monomer Butadien wird aus der C₄ Fraktion gewonnen. Styrol-Butadien-Copolymere werden in Emulsion (E-SBR) oder Lösung (L-SBR) mit einem variablen Gehalt an gebundenem Styrol hergestellt.



In dieser Arbeit wurde der Lösungs-SBR VSL 2525-0 verwendet. Die ersten beiden Ziffern geben den Vinylgehalt, die letzten beiden den Styrolgehalt in % an. Die Ziffer 0 deutet darauf hin, dass es sich hierbei um einen nicht ölverstreckten Kautschuk handelt.

7.2.1.3 NBR Acrylnitril-Butadien-Kautschuk

Nitrilkautschuk ist ein Spezialkautschuk, der gut verarbeitet und mit den meisten Vulkanisationssystemen vernetzt werden kann. Die Vulkanisate zeigen eine ausgezeichnete Mineralöl- und Kraftstoffbeständigkeit sowie Abriebfestigkeit. Die Copolymerisation von Acrylnitril und Butadien wird praktisch ausschließlich durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation durchgeführt. Die Produktion der verschiedenen Typen wird über das Monomerverhältnis, den Reglergehalt und den Zusatz eines dritten Monomers gesteuert.



Der NBR Typ der hauptsächlich in diesem Projekt verwendet wurde war der Perbunan 3945 von Lanxess. Der Acryl-Nitrilgehalt beträgt 39 Gewichts% und die Mooney-Viskosität ist auf 45 eingestellt. Des Weiteren wurde der N1846 verwendet, mit entsprechend 18 % Acrylnitril Prozent und einer Mooney-Viskosität von 46.

7.2.2 Weichmacher

Um Polymerkomposite besser verarbeiten zu können (Reduktion der Viskosität) und die physikalischen Eigenschaften der späteren Elastomere einzustellen, werden niedermolekulare Flüssigkeiten (Öle, Ester, Phtalate usw.) eingesetzt.

Das aliphatische Weichmacheröl **Sunpar**, welches Verwendung auch in der Industrie findet, wurde vor allem in den NR- wie auch den SBR-Hybridsystemen mit Silika verwendet. Um die Variation des Öls zu testen, wurde zum Vergleich ein aromatisches Weichmacheröl, **WM40**, für SBR-Systeme verwendet. Dieses wird aus gesundheitlichen Gründen industriell nicht mehr verwendet. Gleiches wird für **Dioctylphtalat (DOP)** momentan diskutiert. Phtalate stehen im Verdacht, Erbgut zu ver-

ändern und krebserregend zu sein. Es gibt allerdings für polare Kautschuke, hier im Projekt NBR, noch keine alternativen. Ionische Flüssigkeiten werden momentan getestet und haben weichmachenden Charakter, doch sind diese mit mehreren hundert Euro pro Liter noch zu teuer für den industriellen Maßstab.

7.2.3 Konventionelle Füllstoffe

Als Füllstoffe wurden diverse Ruße und Spezialgraphite als Referenz eingesetzt und mit den neuartigen Graphene Nanoplatelets bzw. Blähgraphiten verglichen. Um den, für den späteren Anwender –die Industrie-, Nutzen mit der Wirtschaftlichkeit abschätzen zu können sind ungefähre Preise mit in der Tabelle 1 angegeben. Dort befinden sich ebenfalls die Kenngrößen wie angegebene und vom DIK ermittelte BET-Oberfläche der Füllstoffe. Nähere Angaben zur Morphologie der Füllstoffe sind in Kapitel 9.1 gegeben.

7.2.3.1 Ruß

Als Referenzen wurden die Standard Corax Russe N121, N339 und N550 auf Grund Ihrer unterschiedlichen Oberflächengröße und Aktivitäten ausgewählt. Diese Carbon Blacks (CB) finden vor allem Anwendungen im Reifenbereich, LKW wie auch PKW, aufgrund Ihrer guten Abriebseigenschaften und Rutschfestigkeit sowie für technische Gummiwaren. Des Weiteren wurde ein Hochleitfähigkeitsruß getestet, Printex EX 2 B. Dabei handelt es sich um einen CB mit weitaus größerer Oberfläche als konventionelle CBs.

7.2.3.2 Kieselsäure

Da Elastomere auf Basis von Kieselsäure (Silika) von Natur aus Isolatoren sind und aufbauend auf Erfahrungen mit Hybridsystemen (Silika und CNTs) wurde in NR wie auch mit LSBR Graphen mit Silika kombiniert. In diesem Projekt wurde hauptsächlich die hochoberflächige Kieselsäure GR 7000 (EVONIK Industries, Spez. Oberfläche mittels N_2 $170 \text{ m}^2 / \text{g}$ [30]) verwendet. Diese hydrophile Kieselsäure wechselwirkt schlecht mit unpolaren Kautschuk und wurde mittels Silan, Si 69, in situ silanisiert.

7.2.4 Dispergierhilfsmittel und Vernetzungssystem

Als Dispergierhilfsmittel wurden Zinkoxyd und Stearinsäure im Gewichtsverhältnis 3 zu 1.5 phr, (phr: parts per hundred rubber) eingesetzt. Daraus wird in situ im Innenmischer Zinkstearat gebildet, welches die Viskosität herabsetzt und wie eine Seife wirkt. Die Dispersion des Füllstoffs in der Polymermatrix wird hierdurch verbessert. Zinkoxyd wirkt ebenfalls als Aktivator der Schwefelvernetzung.

Das Vernetzungssystem bestand aus Mahlschwefel und dem Beschleuniger N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (CBS). Dies ist ein Vulkanisationsbeschleuniger und gehört zur Gruppe der Sulfenamide. CBS ist ein Beschleuniger mit stark

verzögertem Vulkanisationseinsatz, großer Verarbeitungssicherheit und schneller Ausvulkanisation. CBS wird als Alleinbeschleuniger für die schwefelarme Vulkanisation oder in Kombination mit Dithiocarbamat- oder Thiurambeschleunigern eingesetzt, diese Vulkanisate erzielen eine gute Alterungsbeständigkeit und einen guten Druckverformungsrest. CBS wird zur Vulkanisation von Natur- und Synthesekautschuk eingesetzt.

8 Screening zur Verfügbarkeit von neuartigen Füllstoffen auf Carbonbasis

Am Anfang stand die Frage nach möglichen Anbietern von Füllstoffen um Elastomere auf Graphenbasis herzustellen. Daraufhin wurden eine Recherche und ein Screening durchgeführt. Monolagige Graphene sind momentan nicht verfügbar in ausreichenden Mengen für akzeptable Preise verfügbar, um sie in Elastomeren als Füllstoffe zu verwenden. Zurzeit liegen die Kosten für 50 ml reine einlagige Graphene dispergiert in Ethanol bei einer Konzentration von 1 mg / L bei 55 \$, dies entspricht ungefähr 1.1 Millionen \$ pro Gram [31]. Die Preise für monolagige Graphenoxide sind bei 250 \$ [32] bzw. 300 \$ [31] das Gram in Pulverform und 230 \$ (mind. 80 % Monoschicht) [31] in wässriger Lösung per Gramm. Dieses weitaus günstigere Material, welches schlecht leitfähig ist, lässt sich durch Behandlung mit Licht, Hitze oder Chemikalien wieder reduzieren und erhält dadurch fast identische Eigenschaften wie

Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Füllstoffe auf Carbon-Basis

Anbieter	Name	Type	h [nm]	d [µm]	Preis [kg]
XG Science	xg M 5	GnP	5 - 8	5	139 \$
	xg M 15	GnP	5 - 8	15	109 \$
	xg M 25	GnP	5 - 8	25	99 \$
	xg C 750	GnP	1 - 5	2	119 \$
Cheap tubes	Grade 3	GnP		2	450 \$
	Grade 4	GnP	< 3 nm		2000 \$
Angstrom Materials	N006-010-P				3-160x10 ³ \$
Graphit Kropfmühl AG	EXG9820	exp. graphite			4,86 €
	EXG9840				5,92 €
	EXG98300				500 x10 ³ €
	UF1-98-C	spec. graphites		2	3,92 €
	SGA 10 99.9 M				4,80 €
	SGB 10 99.9 L				5,97 €
	EDM99				3,06 €
Nanocyl	NC 7000	MWCNT			95 €
Orion Eng. Carbon	N550	CORAX CB			1,80 €
	N339	CORAX CB			1.95 €
	N121	CORAX CB			2.10 €
	EX2	PRINTEX CB			20-25 €

reines Graphene. Trotzdem sind die Materialkosten für diese Rohstoffart noch zu immens um sie als Füllstoff in Elastomerprodukte zu verwenden. Dies ist auf die äußerst aufwendige Herstellungsart zurückzuführen [33], [34]. Im momentanen Status sind die Anwendungsgebiete vor allem in Hightech-Anwendungen mit geringen Mengen an Graphenen bzw. Graphenoxiden zu finden: transparente leitfähige Filme, Komposite und papierähnliche Materialien, Energie bezogene Materialien wie super Kondensatoren und Batterien, Anwendungen in Biologie und in der Medizin, Antibakterielle Materialien und Graphenoxid-Plättchen bei Interphasen.

Die ersten Kandidaten die sich nach Recherche für praktikabel laut Datenblatt bzw. Telefonaten herausstellten war das Graphene Powder N006-010-P von Angstrom Materials (USA) [35] und expandierter Graphit der Graphit Kropfmühl AG (Deutschland). Da ersteres zu dem Zeitpunkt von knapp 12 / \$ pro Gram sich nur in kleinen Mengen ohne besondere Eigenschaften im Elastomer verwenden ließ, wurde dieses nicht mehr weiter verfolgt. Das Zweite stellte sich aus kommerziellen Gründen aufgrund der geringen Kosten als vielversprechend für industrielle Anwendungen heraus. Auch wenn die geringe Schüttdichten das Einmischen im Moment noch als zeitaufwendig gestaltet, waren erste Test vielversprechend. Des Weiteren bietet die Graphit Kropfmühl AG ein Großes Portfolio an Spezialgraphiten an, von denen einige als Referenzen mit interessanten Eigenschaften in den Elastomeren getestet wurden.

Als vielversprechender Füllstoff stellten sich die sogenannten Graphene Nanoplatelets (GnPs) heraus. Einige Anbieter bezeichnen das gleiche Produkt als Graphene Powder. Diese Nanopartikel bestehen aus kleinen Stapeln aufgebaut aus Graphenen die mehrere Nanometer – 1 bis 15 nm- dick sind und Durchmesser vom sub-Mikrometer zu einigen 100 - Mikrometern haben. Anscheinend handelt es sich bei den von Angstrom Materials angebotenen Materialien um die gleiche Art von Füllstoff. Abhängig vom Anbieter und der Qualität liegen diese im Preisbereich von ca. 90 \$ per kg [36] bis zu 1600 \$ per 10 g[35]. In Tabelle 1 sind die Füllstoffe aus dem Screening wieder gegeben. Als Anbieter der Wahl stellte sich xg-Science mit denen von Ihnen Produzierten xGnP-Graphenen Nanoplatelets heraus. Hier werden drei unterschiedliche Haupttypen, M-, H- und C-Typ mit jeweils drei Unterkategorien angeboten. Im Laufe des Projektes sind auch die Preise für diese Produkte gesunken. Dies ist wohl auf eine Großproduktion zurückzuführen. So können ab 10 kg Abnahmemengen diese bereits für unter 100 \$ pro kg bezogen werden. Auch Cheap Tubes bietet Graphene Nanoplatelets an, wobei die mechanischen Eigenschaften stark den Kompositen mit dem C-750 Typ von xg-Science ähnelt. Dies wird auf eine gleiche Herstellungsart zurückzuführen sein bzw. darauf, dass diese selbst von xg Science stammen, kosten aber mit 450 \$ pro Kilo mehr als das Dreifache. Dieser sogenannte Grade 3-Typ und der C-750 zeichnen sich durch eine enorm hohe Oberfläche von mehr als 800 m² / g aus. Elastomerkomposite mit beiden GnPs kamen de-

nen mit Standardrußen am nächsten. Obwohl deutlich geringerer Oberfläche zeichnen sich die M-Typen von xg-Science bei kleinen Deformationen durch das größte Verstärkungspotential aus. Dies wird an der hohen Anzahl von Aktiven Zentren auf der Oberfläche und der Heterogenität liegen. Spezialgraphite und expandierter Graphit weisen ähnliche Spannungsverläufe –jedoch mit geringeren Werten– als Funktion der Dehnung auf wie dieser M-Typ, was auf einen gemeinsamen Verstärkungsmechanismus hindeutet.

Preislich liegen GnPs trotzdem immer noch deutlich über denen von konventionellen Rußen, Spezialgraphiten und expandiertem Graphit, siehe Tabelle 1 (Faktor 50 bis 100). Diese Preise der Hersteller sind zum Teil nur Richtwerte und variieren nach Menge und Lieferungsart (Gebinde wie Bigpacks oder Silolieferung) Hoch verstärkende mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (multi wall carbon nanotubes MWCNT, NC 7000 Nanocyl, Belgien) liegen Preislich im gleichen Bereich wie GnPs, bei einer Abnahmemenge von 2 kg reduziert sich der Preis auf 95 € / kg. Bei Abnahmen im industriellen Maßstab werden hier wie auch bei den GnPs noch weitere Preisnachlässe erwartet. Hochleitfähigkeitsruß, Printex EX 2 B von Orion Engineered Carbons, Deutschland, liegt preislich zwischen Standard Rußen und den GnPs. Dieser ist wie auch die CNTs, was die Verstärkung wie auch die Leitfähigkeit angeht, bei deutlich größeren Werten als GnPs und die anderen schichtartigen auf Kohlenstoff basierten Füllstoffe. Allerdings ist der Verstärkungsmechanismus der unterschiedlichen Füllstoffe komplett verschieden. Dies und die Gaspermeation reduzierende Eigenschaften werden Elastomere auf Graphenbasis für Spezialanwendungen interessant machen.

Im Folgenden werden die neuartigen, auf Carbon basierenden, Füllstoffe genauer beschrieben.

8.1.1.1 Spezialgraphite

Die Typen UF 1 98 C, SGA 10 99.9 M, SGB 10 L 99.9 und EDM 99 sind alle basierend auf Naturgraphit, der nach der Flotation, die Reinheiten von ca. 96% erreicht noch thermisch-chemisch gereinigt wurde. Zur Vermahlung werden bestimmte Kombinationen aus Hammer- und Strahlmühltypen verwendet. Bei dem ultrafeinen Graphit UF 1 98 C handelt es sich um die kleinste Sorte, mit Durchmessern um die $2\ \mu\text{m}$ (d_{50} : $2 - 4\ \mu\text{m}$). Bei den Sorten SGA und SGB handelt es sich um Sorten die Durchmesser von ungefähr $10\ \mu\text{m}$ haben, und unregelmäßig bzw. Kugel / Kartoffel förmig sind. Bei dem EDM-Typ handelt es sich um einen Graphittyp in Plättchenform mit ebenfalls $10\ \mu\text{m}$ Durchmesser.

8.1.1.2 Expandierter Graphit

Expandierte Graphite sind eine sehr kostengünstige Alternative zu den momentan erhältlichen Graphenen, die ebenfalls nicht monolagig vorliegen und teurer sind. Bei

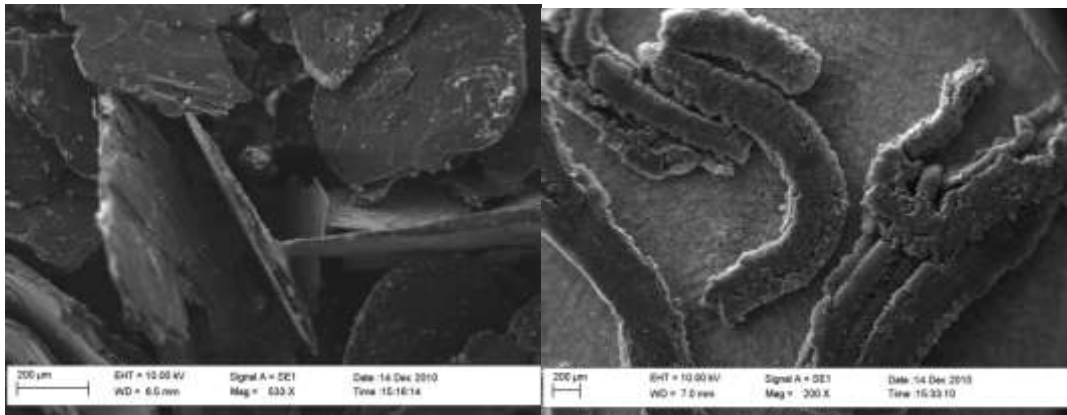


Abbildung 4: Links: Graphitsalz. Rechts: Durch Hitzeeinwirkung expandierter Graphit

den expandierten Graphiten stellte sich das Produkt EF 350 F5 in der Graphitsalzform, bzw. EG9840 in der expandierten Form, als vielversprechend heraus. Bei dem Graphitsalz handelt es sich um Graphit, in das Schwefelsäure eindiffundiert wird und woraus unter Hitzeeinwirkung (ca. 1000° C) der expandierte Graphit entsteht. Dabei expandiert der Graphit um das bis zu 500-fache seiner Ursprungsgröße, siehe Abbildung 4. EXG 9820 und 40 sind expandierte (geblähte) Graphite. Die dahinter stehende Zahl bezeichnet das Minimum der BET-Oberfläche, die aber auch deutlich größer sein kann wie bei Messungen im DIK festgestellt wurden. Dies liegt an der Qualität der eingesetzten Blähsalze, die ein unterschiedlich stark ausgeprägtes Expansionsverhalten bei hohen Temperaturen aufweisen. Das EXG R 98 300 ist als ML-Graphen noch ein experimentelles Produkt, das mit einem modifizierten Hummer-Prozess über die Graphitoxid-Zwischenstufe und anschließender thermischer Reduktion hergestellt wurde.

8.1.1.3 Carbon Nanotubes (CNT)

Aufgrund ihrer besonderen mechanischen und elektronischen Eigenschaften (Tabelle 2) gelten Kohlenstoff-Nanoröhren (engl. Carbon-Nanotubes) derzeit als das vielversprechendste Material der Nanotechnologie. Anwendungsmöglichkeiten werden im Bereich elektronischer Bauelemente, Displays, Energiespeicher, Aktoren und Sensoren sowie in der Herstellung neuartiger Kompositmaterialien gesehen. Die Wände der nanoskaligen zylindrischen CNTs bestehen vollständig aus Kohlenstoff.

Tabelle 2: Eigenschaften von Carbon-Nanotubes

Eigenschaft	Durchschnittswerte
Wärmeleitfähigkeit [W/m/K]	6000
Elektr. Leitfähigkeit [S/cm]	6·10⁵ (MWCNTs)
Oberfläche [m ² /g]	> 250
E-Modul [GPa]	bis 1000
Zugfestigkeit [GPa]	bis 45
Dichte [kg/m ³]	1200 - 1800

Hierbei binden die sp^2 -hybridisierten C-Atome jeweils an drei benachbarte C-Atome und bilden wie bei Graphit regelmäßige Sechseck-Strukturen aus. Der strukturelle Aufbau leitet sich von einatomigen Graphit-Lagen (Graphen) ab, die man sich zu einem nahtlosen Zylinder zusammengerollt vorstellen kann. Besteht eine Röhre nur aus einer dieser graphitartigen Schichten spricht man von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (Single-Wall Carbon-Nanotubes, SWCNTs). Darüber hinaus existieren mehrwandige CNTs (Multi-Wall Carbon-Nanotubes, MWCNTs), bei welchen konzentrisch ineinander geschobene Röhren vorliegen. Aufgrund der vergleichsweise schwachen anziehende Kräfte zwischen den einzelnen Röhrenschalen, lassen sich die inneren Röhren teleskopartig und nahezu reibungsfrei in den jeweils größeren Röhren bewegen. Die Röhrendurchmesser liegen in den meisten Fällen im Bereich von 1- 50 nm, die Röhrenlängen überwiegend im μm -Bereich. Bezogen wurden die MWCNT von der Firma Nanocyl, Belgien.

8.1.1.4 Graphene-Nano-Platelets (GnP)

Bei der Suche nach Anbietern von Graphenen hat sich herauskristallisiert, dass es sich hauptsächlich um sogenannte Graphene Nanoplatelets handelt, um mehrere Nanometer dicke nicht exfolierte Graphitgebilde. Diese kosten zwischen 12 \$ und 0,5 € pro Gramm, abhängig vom Hersteller und Qualität. Die ersten Versuche wurden mit dem in dargestellten REM-Aufnahmen der GnPs vom Typ N006-010-P der Firma Angstrom Materials durchgeführt. Aufgrund der vom Hersteller angegebenen Daten wie Größe und Reinheit wurde dieser Typ favorisiert und erste Versuche durchgeführt. Der relativ hohe Preis im Vergleich zu anderen expandierten Graphiten, Spezial-Graphiten und graphitischem Nanopulver schien als gerechtfertigt, denn aus Erfahrung mit anderen Nanoskaligen Füllstoffen wie CNTs wurde angenommen, dass geringe Mengen von wenigen Volumenprozent ausreichen würden, um merkbare Auswirkungen auf mechanische wie auch dielektrische Eigenschaften zu erzielen. Basierend auf diesen GnPs konnten in Versuchen mit Graphene-NR-Kompositen, sowie in Silika-Graphen-NR-Hybridsystem bei Füllstoffkonzentrationen von bis zu 2 Vol. % so gut wie keine Leitfähigkeit und nur schwache Effekte bei Zug-

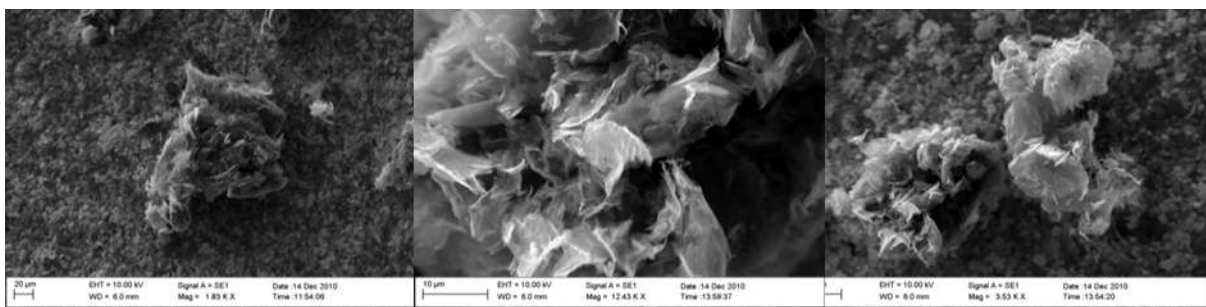


Abbildung 5: REM-Aufnahmen von kommerzielle Graphen Nanoplatelets des Typs xg M 15 der Firma xg Science in unterschiedlicher Vergrößerung

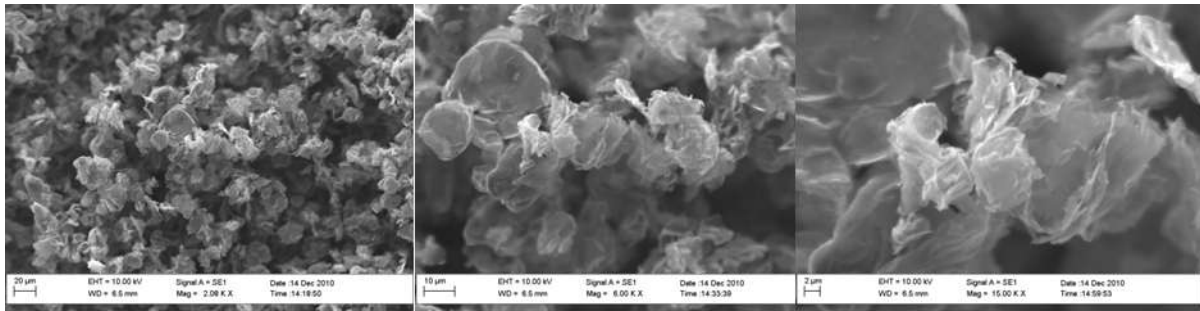


Abbildung 6: REM-Aufnahmen von kommerzielle Graphen Nanoplatelets vom Typ N006-010-P der Firma Angstrom Materials in unterschiedlicher Vergrößerung

Dehnungs-Versuchen erzielt werden. Aus REM-Aufnahmen ist zu entnehmen, dass Nanoplatelets zur Agglomeration neigen, siehe Abbildung 6 und Abbildung 5.

Daraufhin wurden GNPs der Firma xg Science verwendet. Hier wurden die sogenannten M- und C- Typen favorisiert und getestet. Der M-Typ zeichnet sich durch ein großes Aspektverhältnis aus: hierbei handelt es sich um mehrere Nanometer dicke Plättchen aufgebaut aus mehreren Graphenschichten, siehe Abbildung 7, mit Durchmessern von 5, 15 und 25 μm . Hierbei fiel vor allem der xg-M-5 auf, der das größte Verstärkungspotential aufwies und sich wie ein „graphentypischer“ Füllstoff verhielt. Bei der sogenannten C-Type handelt es sich um Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 2 μm . Graphene dieser Type werden durch die spezifische Oberfläche unterschieden. In diesem Projekt wurde xg-C-750 verwendet, der nach Angabe des Herstellers eine Oberfläche von 750 m^2 / g hat. Im DIK wurde eine BET-Oberfläche mit Stickstoff von über 800 m^2 / g gemessen. Diese Type verhält sich vom Verstärkungsprofil ähnlich eines konventionellen Corax-Rußes.

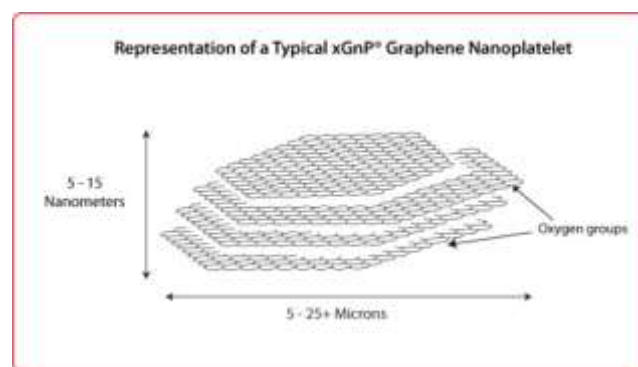


Abbildung 7: Schematische Darstellung Graphener Nano-Platelets von XG-Science, aus [36]

Tabelle 3 Eigenschaften der GnPs von xg-Science, aus [36] [37]

Typical Properties of xGNP[®] Graphene Nanoplatelets			
<i>Property</i>	<i>Typical Value - Parallel to Surface</i>	<i>Typical Value - Perpendicular to Surface</i>	<i>Unit of Measure</i>
Density	2.2	2.2	grams/cc
Carbon Content	>99.5	>99.5	percent
Thermal Conductivity	3,000	6	watts/meter-K
Thermal Expansion (CTE)	$4-6 \times 10^{-6}$	$0.5 - 1.0 \times 10^{-6}$	m/m/deg-K
Tensile Modulus	1,000	na	GPa
Tensile Strength	5	na	GPa
Electrical Conductivity	10^7	10^2	siemens/meter

Allgemein lässt sich sagen, dass auf Grund der physikalischen Eigenschaften der GnPs, siehe Tabelle 3, ähnliche Eigenschaften der Elastomere mit CNTs erreicht werden können.

9 Darstellung der erzielten Ergebnisse

- Identifikation neuer vielversprechender nanoskaliger Füllstoffe anhand von Literaturdaten und durch eigene Versuchsprogramme
- Systematische Untersuchung makroskopischer Eigenschaften von nanostrukturierten Werkstoffen
- Bewertungskriterien: Füllstoffmorphologie, Füllstoff-Netzwerke und Überstrukturen, Anbindung an Polymerketten, Dispersion in Polymermatrices

9.1 **Charakterisierung der eingesetzten Füllstoffe mittels statischer Gasadsorptionsmessung**

Die statische Gasadsorption bietet eine aussagekräftige Methode um Oberflächen von auf Kohlenstoff basierenden Nanofüllstoffen zu charakterisieren. Dabei können Eigenschaften wie spezifische (BET-) Oberfläche und Informationen über die Heterogenität und Porosität oder Rauheit der Oberfläche bestimmt werden.

In Abbildung 8 sind die Isothermen aus statischen Gasadsorptionsmessungen wieder gegeben. Die Adsorptionsisotherme charakterisiert bei vorgegebener Temperatur den Anteil des adsorbierten Gases im thermodynamischen Gleichgewicht als Funktion des Drucks. Es ist möglich aus einem BET-Plot die kleinste Menge an Gas zu bestimmen, die nötig ist, um die Oberfläche komplett mit einer monolagigen Schicht aus Gasmolekülen zu bedecken. Diese Schicht hat das Volumen V_m . Dividiert man nun diese durch das totale Volumen V , so erhält man den Bedeckungsgrad Θ . Trägt man diesen gegen den relativen Druck, das Verhältnis von absolutem

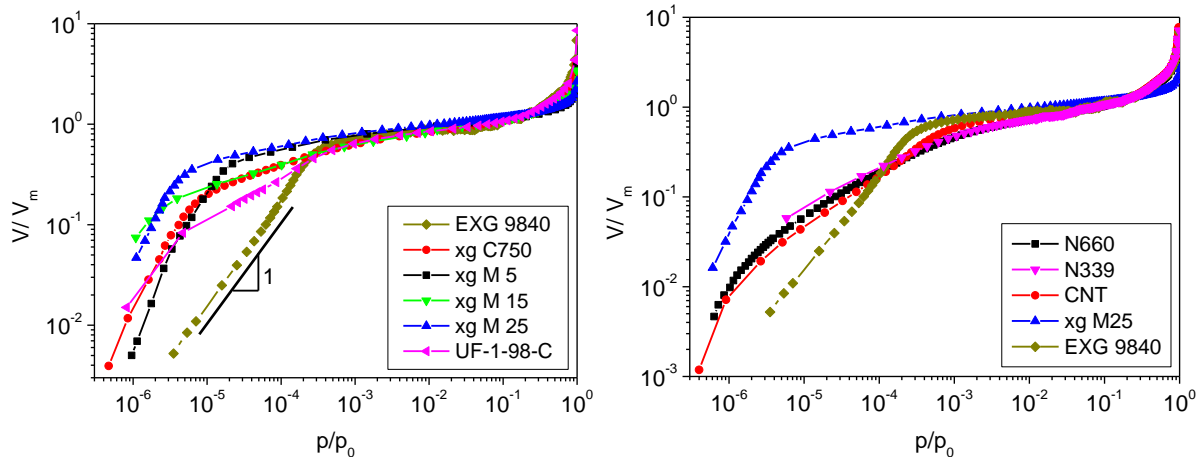


Abbildung 8: Stickstoffadsorptionsisothermen von unterschiedlichen Nanofüllstoffen auf Basis von Kohlenstoff, wie gekennzeichnet; links verschiedene Graphene und expandierter Graphit, recht Vergleich mit standard Ruß und CNT.

Druck p und dem Gleichgewichtsdampfdruck bei Adsorptionstemperatur p_0 , betrachtet. Die Anzahl von aktiven Zentren auf der Oberfläche von Füllstoffen spiegelt sich in einem hohen Bedeckungsgrad an absorbierten Gasmolekülen bei niedrigem Druck wider.

Die in Abbildung 8 dargestellten Isothermen geben die Oberflächenbedeckung mit N_2 Molekülen als Funktion des relativen Drucks p / p_0 , wobei p_0 der Sättigungsdampfdruck bei der Adsorptionstemperatur $T = 77^\circ K$ ist (Kondensationstemperatur des Messgases bei 1 bar) ist, von unterschiedlichen auf Kohlenstoff basierenden Füllstoffen wieder. Links sind unterschiedliche Graphentypen (von xg-Science), ein Spezialgraphit (UF 1 98 C) und ein expandiertem Graphit (EXG 9840) wieder gegeben; rechts werden Standardruße (N660 und N339) und CNTs mit expandiertem Graphit und GnPs verglichen. Der bei kleinen Drücken ($p/p_0 = 10^{-6}$ bis 10^{-3}) bestimmte Bedeckungsgrad spiegelt die Anzahl der hochenergetischen Adsorptionsplätze

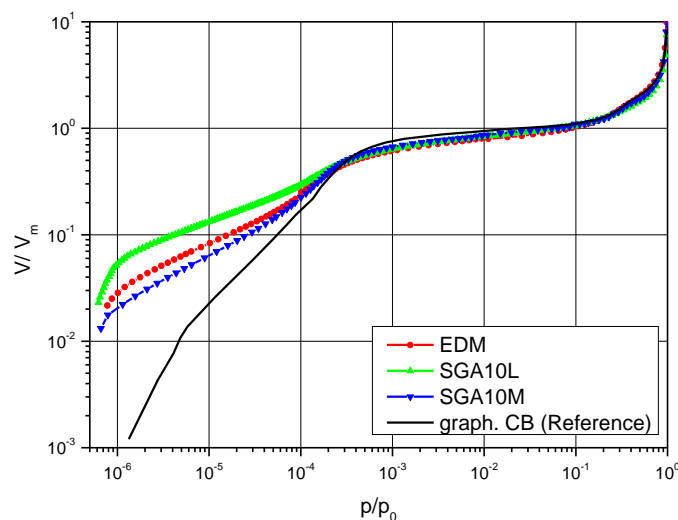


Abbildung 9: Stickstoffadsorptionsisotherme an Spezialgraphiten sowie an graphitiertem CB (Referenz)

der Oberfläche wieder. In früheren Untersuchungen [38], [39], [40] und [41], konnte gezeigt werden, dass aus dem Bedeckungsgrad im Niederdruckbereich auf eine Energieverteilung der Adsorptionsplätze, welche ein Maß ist für die Homogenität und Aktivität der Oberfläche. Für eine energetisch homogene Oberfläche wird ein Langmuir Freundlich-Verhalten der Isothermen erwartet: die Steigung in doppelt logarithmischer Darstellung sollte gleich eins sein. Offensichtlich ist dies für den expandierten Graphit EXG 9840 bis zu einem Relativdruck bis zu $p / p_0 = 3 \times 10^{-4}$ zu beobachten (Durchgezogene Linie mit Steigung eins). Zu höheren Drücken fällt die Steigung aufgrund von Multilagenadsorption. Die Stärke der Adsorption ist für GnPs im Niederdruckbereich zwischen $p / p_0 = 10^{-6}$ bis 10^{-4} weitaus größer. Dies ist ein Hinweis darauf, dass hochenergetische Plätze auf der Oberfläche vorhanden sind. Aus Abbildung 8 links ist zu erkennen, dass die Adsorptionsstärke für die GnPs vom M-Typ am größten ist, gefolgt von xg C 750, dem Spezialgraphit und am Kleinsten für den expandierten Graphit. Auf der rechten Seite von Abbildung 8 ist zu erkennen, dass das Adsorptionsverhalten von Furnance Rußen und CNTs sehr ähnliches ist, woraus zu deuten ist, dass die Oberflächenaktivität kleiner ist als die der M-Typ GnPs, allerdings höher als die der expandierten Graphite.

In Abbildung 9 sind Stickstoffisothermen von den Spezialgraphiten mit graphitiertem Ruß sowie dem xg-M-25 verglichen. Alle Graphittypen wie auch die GnPs zeigen einen deutlichen Unterschied zu der Referenz, dem graphitierten Ruß. Dieser hat das für eine graphitierte Oberfläche typische Skalungsverhalten von Steigung eins im Niederdruckbereich bei geringem Bedeckungsgrad. UFC-1-98, der Graphittyp mit den kleinsten Durchmesser und plättchenförmig, weist die größte Oberfläche auf (Tabelle 4), aber nicht die höchsten Aktivitäten auf, liegt eher im Mittelfeld. Die anderen drei Graphittypen liegen alle in der Gleichen Größenordnung von ungefähr $10 \mu\text{m}$, unterscheiden sich in der Form: unregelmäßig, Plättchen förmig und Kugel Kartoffel förmig, was dem Ranking des Bedeckungsgrades wiedergibt. Dies ist

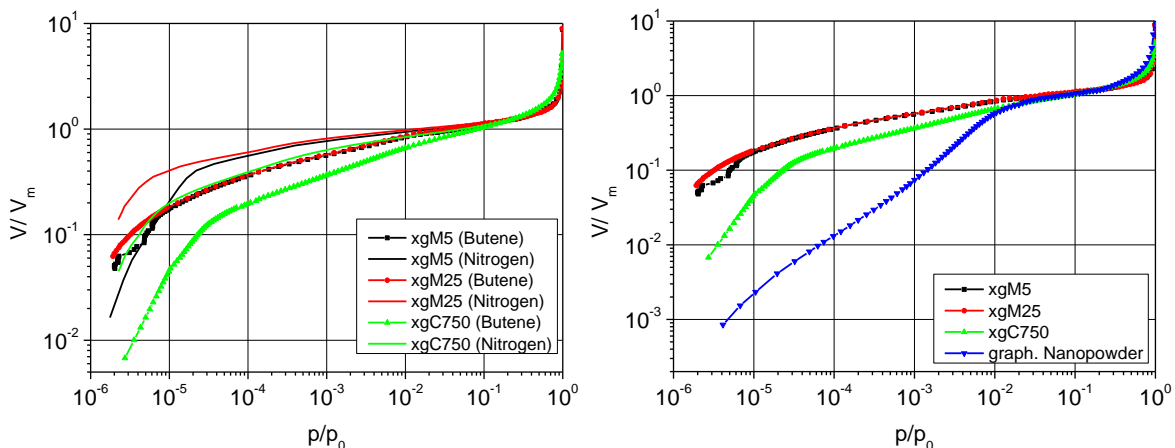


Abbildung 10: links: Vergleich Stickstoff und Buten-Adsorptionisothermen an xg GnP-Typen und rechts Butenadsorptionisotherme

auch zu erwarten, da durch den Formunterschied die Anzahl von Defekten an der Oberfläche variieren. Es ist anzunehmen, dass eine unregelmäßige Form die meisten Kannten aufweist.

Um den Einfluss des Messgases zu untersuchen, wurde ein dem Polymer ähnliches Gas, Buten, verwendet, siehe Abbildung 10. Die Tendenz ist zu erkennen, dass die mit Stickstoff gemessenen Isothermen einen höheren Bedeckungsgrad im Niederdruckbereich haben als die mit Buten vermessene. Ein Einflussfaktor sind die unterschiedlichen Messbedingungen. Die Messungen werden bei Kondensationstemperatur der Messgases bei 1 bar durchgeführt. Dies bedeutet, dass für Stickstoff $T = 77^\circ \text{ K}$ und für Buten $T = 266,89$ beträgt. Dies hat wiederum Auswirkungen auf die Teilchendichte und die kinetische Energie der Teilchen im Gas. Die Desorption ist sehr viel geringer bei geringen Temperaturen. Ein zweiter Faktor ist die Größe der Moleküle. Das kleine Stickstoffmolekül kann kleiner Energetische Plätze besetzen und hat somit eine Höhere Auflösung. Das Butenmolekül, wird auf Grund seiner Größe und elementaren Beschaffenheit, räumlich wie auch physikalisch, näher an dem Adsorptionsverhalten von Polymeren liegen. Der große Anteil an adsorbiertem Gas in der Niederdruckregion zeigt dass auf den Oberflächen der GnP's stark absorbierende Stellen vorhanden sind. Diese stellen können Ecken und Schlitz ähnliche Kavitäten zwischen gegenüberliegenden graphitischen Schichten oder andere Arten von Defekten sein.

In Tabelle 4 sind die charakteristischen Werte für die Oberflächenbedeckung θ bei zwei relativen Drücken $p / p_0 = 10^{-6}$ und 10^{-5} wieder gegeben, die ein Maß sind für die Adsorptionsstärke oder Aktivität der untersuchten auf Kohlenstoff basierten Nanopartikel wie auch Referenzen. Des Weiteren sind dort ebenfalls die BET-Oberflächen gemessen mit Stickstoff wie auch der Buten wieder gegeben. Diese korrelieren nicht mit dem Ranking des Bedeckungsgrades bzw. der Aktivität der Oberfläche. Hier raus ist bereits zu schließen, dass es keine Korrelation dieser unter-

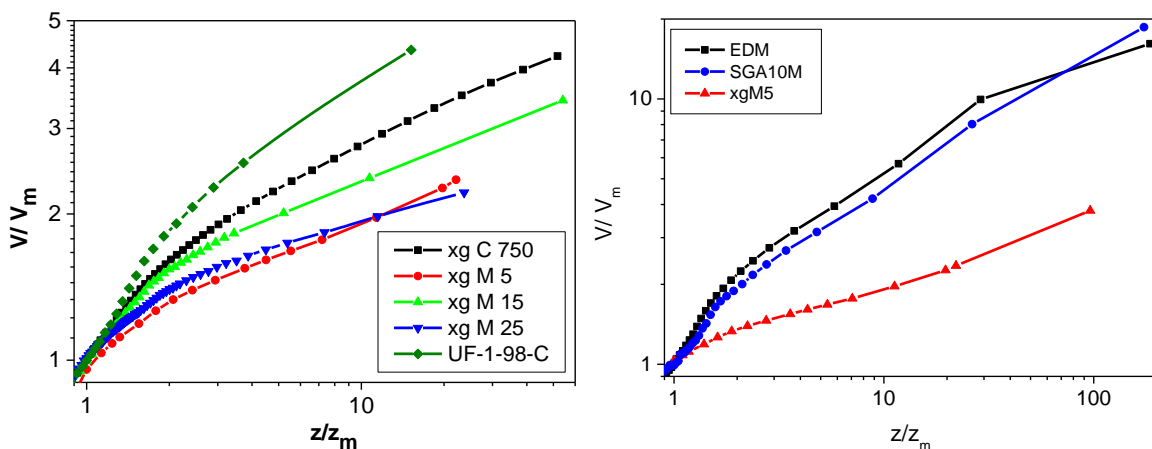


Abbildung 11: Bedeckungsgrad V/V_m der Oberfläche vs. Relative Schichtdicke z/z_m ($z_m = 0.3 \text{ nm}$) um die Rauheit der Oberfläche auszuwerten und die fraktale Dimension D_s auf unterschiedlichen Längenskalen zu vergleichen.

schiedlich auf Graphitstrukturen basierenden Füllstoffen zwischen Anzahl aktiver Zentren auf der Oberfläche und spezifischer Oberfläche gibt. Dies wird sich auch im Folgenden an den mechanischen Eigenschaften der Elastomerkomposite wiederfinden.

Um weitere Informationen über die Rauheit der Oberfläche herauszubekommen, muss der Teil der Isotherme in dem Multilagenadsorption stattfindet näher untersucht werden. Dies wird durch eine modifizierte FHH-Theorie vollzogen, bei der eine Auswertung der Fraktaldimension der Oberfläche durchgeführt wird [38], [39], [41], [42] und [40]. In Abbildung 11 ist nun der Bedeckungsgrad Θ gegen die relative gemittelte Schichtdicke z/z_m (z_m Dicke einer Monolage) von unterschiedlichen GnPs und einem Spezialgraphit wiedergegeben (Modifizierter FHH-Plot). Der Bedeckungsgrad $\Theta = V/V_m$ ist aus der Adsorptionsisotherme bekannt. Die gemittelte Schichtdicke z wird aus der FHH-Theorie hergeleitet unter der Annahme, dass das Wechselwirkungspotential $\Phi(z)$ mit einer rauen Oberfläche gleich dem chemischen Potential $\Delta\mu$ des Gases gesetzt werden kann [43]:

$$\Phi(z) = N_A \alpha \frac{1}{z^3} + \frac{\gamma M}{\rho_L} (D_s - 2) \frac{1}{z} \quad (13)$$

$$\Delta\mu = RT \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (14)$$

Dabei ist hier α die van der Waals-Konstante, γ ist die Oberflächenspannung des kondensierten Gases, M die Molarmasse und ρ_L die Dichte des Gases im kondensiertem Zustand. Eine quantitative Größe um die Oberflächenrauheit zu charakterisieren ist die Fraktale Dimension D_s . Die Werte für D_s werden erwartete zwischen $D_s = 2$ (perfekt glatte Oberfläche), wobei der Oberflächenenergieterm in Gleichung verschwindet, und $D_s = 3$ (unendlich raue Oberfläche).

Durch gleichsetzen beider Potentiale ist es möglich die mittlere Schichtdicke als Funktion des Drucks zu bestimmen. In einem doppelt logarithmischen Plot der Bedeckung der Oberfläche gegen die Schichtdicke (modifizierter FHH-Plot) kann ein linearer Bereich für die fraktale Oberfläche erwartet werden, wo die Beziehung

$$\frac{V}{V_m} \propto \left(\frac{z}{z_m} \right)^{3-D_s} \quad (15)$$

Gültigkeit besitzt [43]. Für eine perfekt glatte Oberfläche besitzt der modifizierte FHH-Plot eine Steigung von eins. Dies bedeutet, je flacher die Kurve ist, desto rauer ist die Oberfläche.

Aus Abbildung 11 wird deutlich, dass im Vergleich zu den Graphiten die Steigung von GnPs im Bereich $3 < z/z_m < 20$ deutlich kleiner ist, was einer sehr rauen Oberfläche entspricht. Die aus Gleichung (13) hergeleitete fraktale Dimension D_s ist in

Tabelle 4 angegeben. Daraus ist zu erkennen, dass die fraktale Dimension der Oberfläche von GnPs im Bereich von $D_s \approx 2.7$ bis 2.8. liegt. Die entsprechende Rauheitswerte von anderen Füllstoffen, wie expandiertem Graphit und anderen Kohlenstoff-Nanopartikeln (CB, CNTs), liegen typischerweise in der Größenordnung von $D_s \approx 2.5$ bis 2.6.

Tabelle 4: Resultate aus statischer Gasadsorptionsmessungen an unterschiedlichen Füllstoffen auf Kohlenstoffbasis

Füllstoff	Oberflächengröße BET [m ² /g]	Oberflächenenergie [%]		Oberflächenrauheit	
		$p/p_0=3 \cdot 10^{-6}$	$p/p_0=3 \cdot 10^{-5}$	D_s	Bereich [nm]
Butene					
C750	528,4	0,8	12,7	2,64	1..6
xgM5	101,7	9,7	27,8	2,75	1..3
xgM25	120,8	9,8	27,9	2,75	1..3
Nitrogen					
C750	810,5	7,2	29,3	2,69	1..5
xgM25	219,1	21,3	50,8	2,81	0,7..8
xgM5	165,8	4,9	44,2	2,78	0,8..3,9
xgM15	101,7	15,9	30,0	2,75	1..19
EXG9840	92,4	<0,5	4,8	2,52	0,8..1,7
GFG5	31,9	3,9	11,3	2,36	0,7..1,2
UF1-98-C	23,5	5,5	17,3	2,6	0,7..5
SGA10M	7,4	3,9	12,7	2,46	0,7..9
SGB10L	11	9,0	19,6	2,55	0,7..15
EDM	8,8	5,1	13,2	2,46	0,7..3
GFG50	20,9	1,0	6,3	2,25	0,6..1,4
Printex XE2	1050	9,5	21,8	/	/
CNT	254	2,0	8,7	2,55	0,7..10
N339	92,6	4,0	12,9	2,52	0,7..5
N550	39,2	5,1	14,7	2,52	0,7..5
N121	117,7	4,8	14,3	2,45	0,7..5

9.2 Herstellung der Proben

Die Mischungsbestandteile, bis auf das Vernetzungssystem sind alle in einem Laborknetter (erste bzw. erste und zweite Stufe für ohne bzw. mit Silanisierung) von Haake, dem Polylab-System, eingemischt worden. Dabei wurde die Mischkammer Haake 3000 bzw. Haake 600, mit 300 ml bzw. 60 ml Füllvolumen verwendet. Das Vernetzungssystem wurde auf einem Laborwalzwerk (zweite bzw. dritte Stufe) (Wasser gekühlt) eingearbeitet sowie die Schmelze (das Fell) homogenisiert und eventuell ausgerichtet.

Für Systeme **ohne Silanisierung** betrug die Anfangstemperatur des Innenmischers $T = 40^\circ \text{C}$. Da mit unterschiedlichen Füllstoffvolumenbrüchen sowie unterschiedlichen Schüttvolumen der Füllstoffe gearbeitet wurde, und der Mischprozess einigermaßen konstant gehalten werden sollte, wurde die Mischzeit bei 20 Minuten konstant gehalten. Die Drehzahl der Rotoren betrug ebenfalls konstante 50 Umdrehungen pro Minute (engl. rounds per minute, rpm). Als erstes wurde der Kautschuk in den Innenmischer gegeben und für zwei Minuten gemischt und durch Reibung auf Temperatur gebracht. Danach wurde der Füllstoff in Teilen hinzugegeben. Für die meisten GnPs wie auch expandierten GnPs dauerte dies einige Minuten, bei höheren Füllgraden sogar länger als 10. Zwei Minuten nach der Füllstoffzugabe (frühestens nach den ersten 10 Minuten Gesamtmischzeit) wurden die Additive Zinkoxyd wie auch Stearinsäure hinzugegeben. Ersteres wirkt als Koaktivator der Schwefelvernetzung und bildet mit der Stearinsäure Zinkstearat, eine seifenähnliche Substanz, die weichmachend und dispersionsfördernd wirkt. Der Mischprozess wurde dann nach 20 Minuten Gesamtmischzeit gestoppt.

Bei Mischungen **mit Weichmachern**, wurde dieser vorher mit dem Füllstoff vermischt (ugs. angebatched) bevor diese dem Polymer zugeführt wurden.

Systeme die mit **Kieselsäure** hergestellt wurden und einer Silanisierung mittels Silan bedurften, wurden dreistufig hergestellt. In der **ersten Stufe** im Innenmischer wurde der Füllstoff (Silika und eventuelle GnPs o. Ä.) wie auch die Additive (außer Vernetzungssystem) eingearbeitet. Dann wurde durch Erhöhung der Drehzahl die dissipative Erwärmung durch Reibung ausgenutzt um die Schmelze auf 150°C zu erhöhen um das Silan hinzuzugeben. Durch Regelung der Drehzahl wurde die Temperatur gehalten und die Kieselsäure im Innenmischer in situ silanisiert. In der zweiten Stufe wurde das Füllstoffnetzwerk (nach 24 h Ruhezeit) nochmals im Innenmischer aufgebrochen und bei ca. 125°C nachsilanisiert.

Auf dem **Laborwalzwerk** wurde **das Vernetzungssystem** 1.5 phr Schwefel und 2.5 phr CBS für fünf Minuten eingearbeitet und danach 6-mal gestürzt um die Polymerkompositschmelze zu homogenisieren.

Ausrichtungen der Füllstoffpartikel wurden zum Teil ebenfalls mit dem Laborwalzwerk durchgeführt. Die Schmelze wurde in bis zu 10 Portionen aufgeteilt und dann

ausgerichtet. Dabei wurde der Spalt so klein wie möglich gewählt, d. h. dass die Schmelze keine Fäden zieht, und dünne Filme hergestellt. Bei dieser Methode werden die Füllstoffpartikel durch eine einmalige Dehnströmung im Walzenspalt ausgerichtet. Es ist anzunehmen, dass aufgrund der großen Molmassen der Polymere und der daraus resultierenden Elastizität und Relaxationszeiten die Partikel aufgrund von Spannungen in dem Film wieder um orientiert werden. Aus diesem Grund und da die Bedingungen schwer gleich einzuhalten sind, für unterschiedliche Komposite, wurde später eine zweite Methode entwickelt. Diese, im Folgenden hauptsächlich verwendete Vorgehensweise wurde mittels Dehnströmung in der Presse durchgeführt. Dazu wurde die Schmelze ebenfalls in bis zu sieben Teilen zwischen Vulkanisationsplatten getrennt bei 60 °C für fünf Minuten und einer Kraft von 1.8 Meganewton zu dünnen Filmen gepresst. Durch den größeren Pressedruck und die längere Einwirkzeit haben die Polymerketten mehr Zeit bei ausgerichteten Füllstoffpartikeln- zu relaxieren was den Film formstabiler macht.

Die **Vulkametrie** wurde mittels Schwingrheometer durchgeführt. Dabei wurde die t_{90} – Zeit bei Vulkanisationstemperatur, $T = 160^\circ \text{C}$ bestimmt.

Die Vulkanisation wurde bei 160° C durchgeführt. Die Zeit wurde aus der t_{90} – Zeit plus Probendicke in Minuten berechnet. Für 2 mm Elastomerplatten (Dicke der Form 1.8 mm) + 2 Minuten und für Hantelproben (Dicke 15 mm) + 15 Minuten.

Probenkörper für die DMA wie auch für die Zugprüfung und dielektrischen Messung wurden mittels Stanzeisen präpariert.

9.3 Dispersion

Die Dispergierung der Füllstoffe wurde hauptsächlich durch Scher- bzw. Dehnströmung beim Einmischen der Füllstoffe durchgeführt. Dazu wurde unter anderem die Scherkräfte verstärkt in dem die Viskosität durch Zugabe von Kieselsäure erhöht wurde bzw. durch das Mischen auf der Walze. Es wurden zusätzlich Versuche zur Vordispergierung bzw. dem „Anbatchen“, vormischen des Füllstoffes, mit Weichmachern oder anderen Dispergierhilfsmitteln durchgeführt.

9.3.1 Lichtmikroskopische Charakterisierung der Dispersion

Eine Dispersionsanalyse der Graphenkomposite stellt sich schwierig dar. Mit der konventionellen Methode "DIAS", die im DIK entwickelt wurde, ist es nicht möglich, aussagekräftige Dispersionskoeffizienten zu erhalten. Zum einen sind die Füllgrade mit maximal 10 Vol.-% sehr klein, wodurch die Berechnung sehr stark fehlerbehaftet ist. Dies stellt bereits bei CNT-Elastomerkompositen eine Einschränkung dar. Gravierender ist es, dass die Graphen-Komposite bei der Präparation eines Glanzschnittes mittels Rasierklinge zum Schmierneigen: Der hierbei auftretende Schmierfilm überzieht den ganzen Schnitt und unter dem Lichtmikroskop findet eine

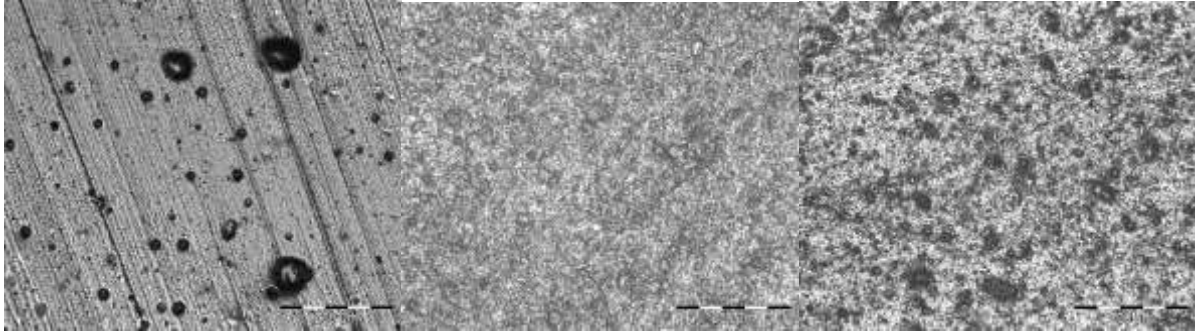


Abbildung 12: Lichtmikroskopische Dispersionsanalyse (DIAS) an LSBR Kompositen mit links: 10 Vol. % N 121 Mitte: 10Vol% xg C 750 und rechts: Hybrid 5 Vol. % N 121 /5 Vol. % xg C 750, präpariert mittels Rasierklinge

starke Reflexion statt, so dass bereits eine qualitative Analyse nicht mehr möglich ist, siehe Abbildung 12: Hier sind LSBR-Komposite mit jeweils 10 % Füllstoffvolumenbruch Füllstoff zu sehen: links Ruß (N121), in der Mitte GnPs (xg M 750) und rechts ein Hybridsystem mit jeweils 5 Vol. % CB und GnPs. Das System mit Ruß scheint eine schlechte Dispergierung aufzuweisen, Partikel mit ca. $40 \mu\text{m}$ sind zu erkennen. Bei dem System mit GnPs sind scheinbar nur Reflektion zu erkennen und vereinzelt undispergierte Placken zu erahnen. Im Hybridsystem sind neben den reflektierenden Stellen Placken zu sehen die durch den Ruß zu stammen scheinen. Wahrscheinlich ist ein Füllstoff Volumenbruch von 10 % für Ruß in SBR zu gering um die benötigten Scherkräfte beim Mischen aufzubringen um eine zufriedenstellende Dispergierung zu erzielen.

Um den Schmiereffekt zu umgehen, wurden Proben mittels **Mikrotomschnitt**, wie es für TEM-Messungen üblich ist, für Dispersionsanalysen präpariert. Dabei wird die Probe mittels flüssigen Stickstoffs unter die Glasstemperatur des Elastomerkomposits heruntergekühlt und geschnitten. Allerdings ist es aus Kostengründen nur möglich ein Glasmesser und kein Diamantmesser zu verwenden. In Abbildung 13 sind entsprechende Aufnahmen von LSBR-Kompositen wiedergegeben: links ist eine ungefüllte Probe, in der Mitte ein hochgefülltes Hybridsystem mit 5 Vol. % GnP (xg C 750) und 19.42 Vol. % Kieselsäure (60 phr GR 7000) und rechts 10 Vol. % GnPs zu sehen. Bei allen drei Proben sind die Riefen erzeugt durch das Glasmesser zu erkennen. Für das Hybridsystem sind kaum noch Placken erkennbar, offensichtlich bedingt der hohe Füllgrad hohe Scherkräfte die die Dispergierung begünstigen. Vergleicht man den Glanzschnitt mit dem Mikrotomschnitt für das GnP System, so ist zu erkennen dass die Dispergierung der reinen Graphensysteme eine zufriedenstellende Dispergierung.

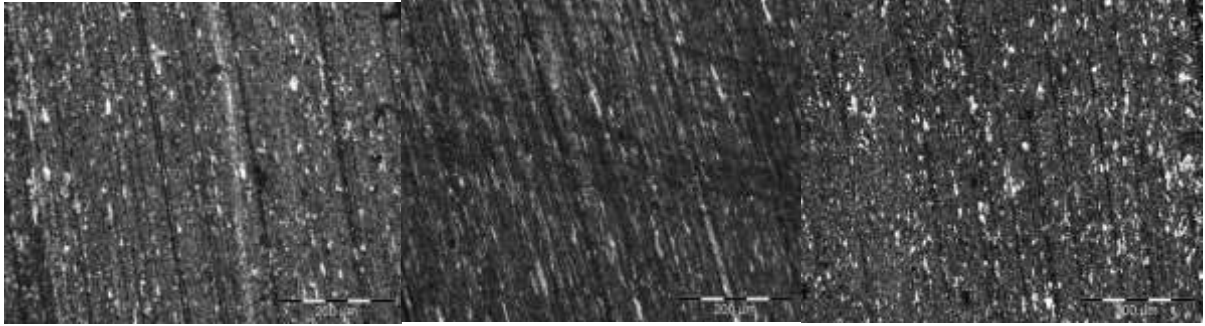


Abbildung 13 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Mikrotomschnittflächen von L-SBR Proben mit 10 Vol.-% Graphen xg M 25 und 13.3 Vol. % (40 phr) Silika im nicht ausgerichtetem Zustand (links), mit Ausrichtung (längs geschnitten, Mitte) und mit Ausrichtung (quer geschnitten, rechts).

Um die Auswirkung der **Ausrichtung** auf der Walze zu untersuchen, können solche optischen Analysen herangezogen werden. In Abbildung 13 sind exemplarisch solche Aufnahmen für das System "L-SBR mit 10 Vol.-% Graphen (xng25) und 40 phr Silika" dargestellt. Wie zu erkennen ist, sehen die nicht ausgerichtete (links), die in Ausrichtungsebene geschnittene (Mitte) ähnlich aus. Bei genauerer Betrachtung ist zu erkennen, dass die senkrecht zur Ausrichtungsebene (quer) geschnittene Probe (rechts) sich dagegen unterscheidet: Die reflektierenden Partikel sind deutlich kleiner. Dies ist ein eindeutiger Hinweis dafür, dass die Graphene ausgerichtet sind.

Allgemein lässt sich sagen, dass sich GnPs relativ gut dispergieren bzw. exfolieren lassen. Die Strukturen die noch mit dem Licht-Mikroskop aufgelöst werden können liegen im Größenbereich der GnPs (um $5 \mu\text{m}$).

9.3.2 TEM Analyse der Dispersion im nm-Bereich

Die Dispersion im Nanometerbereich wurde mittels TEM-Analyse durchgeführt. In Abbildung 14 sind exemplarisch zwei Aufnahmen von NBR-Graphenkompositen mit Weichmachern wiedergegeben (Perbunan N 3945, 10 Vol. % GnPs „xg M 5“ und 20 Vol. % DOP). Zu sehen sind einzelne wenige Schichten dicke Gebilde mit scheinbaren Durchmesser im Mikrometerbereich. Monoschichtige Graphene sind nicht zu sehen, dies ist bei einer Dicke von ca. 0.3 nm auch nicht zu erwarten. Diese Bilder implizieren eine gute Dispersion / Exfolierung auf nm-Skala. Die auf diesen Bildern zu sehenden Strukturen sind kleiner als $5 \mu\text{m}$, was der ursprüngliche Durchmesser der GnPs wäre. Daraus lässt sich folgern, dass durch die Scherkräfte beim Mischen neben einer Exfolierung ebenfalls ein Brechen der Graphene stattfindet, wies es ebenfalls für CNTs bereits festgestellt wurde.

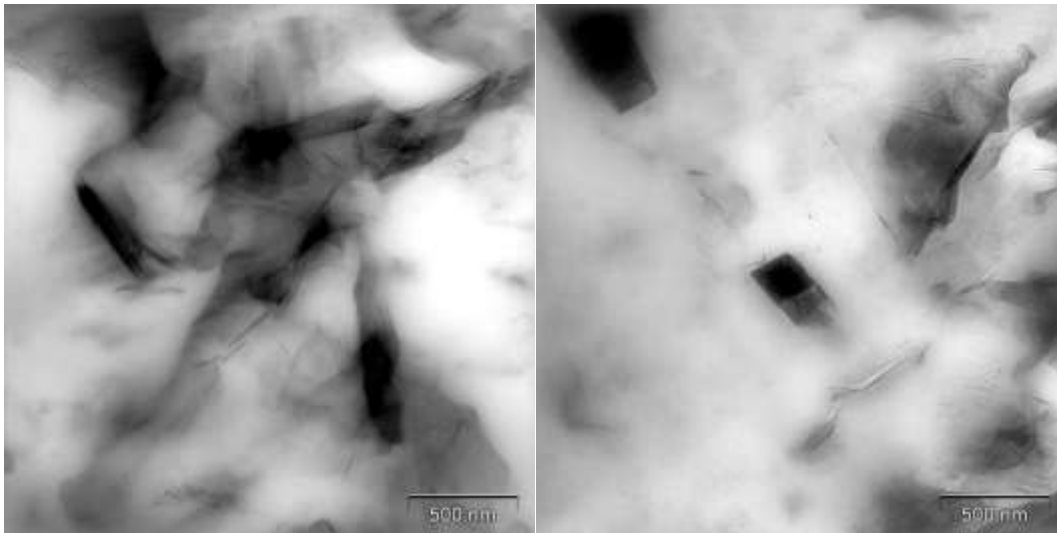


Abbildung 14: TEM-Aufnahmen von NBR mit 10 Vol. % Graphenen und 20 Vol. % Weichmacher (Perbunan 3945, xg M 5, DOP), einzelne wenige Schichten dicke Partikel sind zu erkennen.

9.3.3 Vordispersierung von Graphenen in Alkohol mittels Ultraschallbehandlung

Als Kriterium für die Auswahl des Dispergierungsmediums wurde der Siedepunkt ($< 100^{\circ}\text{C}$), die Polarität und Umweltverträglichkeit bzw. Toxizität herangezogen. Im Zuge von Vergleichsuntersuchungen mit Ethanol konnte gezeigt werden, dass 2-Propanol ein geeigneteres Medium zur Dispergierung der xg C 750-er und xg M5-er Proben, die aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche ausgewählt wurden, darstellt. In Abbildung 15 ist die Herstellung von Ultraschall behandelten Graphenen veranschaulicht. Im ersten Schritt wird eine bestimmte Menge Graphen in 2-Propanol mittels Ultraschall für 8 min bei 400 rpm dispergiert (Massen-Verhältnis von Graphen zu 2-Propanol 1:20) und das Lösungsmittel in einem weiteren Schritt mittels Stickstoffzufuhr durch Abblasen bei Raumtemperatur (25°C) entfernt. Es wurden dabei zwei Chargen untersucht. Eine kleine Charge (Charge 1; 0,5 g an eingewoge-



Abbildung 15: Schematische Darstellung zur Herstellung von Elastomerkompositen mit Ultraschall behandelten Graphenen

nem Graphen) wurde ohne weitere thermische Behandlung gewonnen. Bei einer größeren Charge (Charge 2; 15 g) wurde im Rahmen eines Up-Scaling der noch in pastöser Form vorliegende Rückstand bei 40°C für 24 h getrocknet. Beide Chargen wurden anschließend weiterverarbeitet (Compounding).

9.3.3.1 Ermittlung der spezifischen Oberfläche der Ultraschall behandelten und weiterer Graphen-Typen mittels BET-Methode

Neben der xg C 750 Probe wurde bei weiteren Graphen-Typen die spezifische Oberfläche mit Hilfe der BET-Methode ermittelt, die für die Multilagen-Adsorption angewendet wird. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich durch die Ultraschall-Behandlung die spezifische Oberfläche der 1. Charge -wie in Tabelle 5 dargestellt- deutlich erhöhen lässt. Jedoch konnte dies nicht auf den größeren Ansatz übertragen werden. In diesem Fall erhält man einen Wert für die spezifische Oberfläche, der ungefähr so hoch ist wie der für die unbehandelte Probe. Die anderen Proben der Fa. XNG Science weisen deutlich kleinere Werte auf; dabei liegen die experimentell ermittelten Werte fast alle über den Herstellerwerten. Im Gegensatz dazu stehen die Graphite und graphitischen Materialien, zu denen auch Graphenoxid gehört. Die Werte für die spezifische Oberfläche der expandierten Graphite liegen etwa in der Größenordnung von Ruß N 339 oder auch N 121. Die Größe der Primärpartikel im Falle von N 339 beträgt ca. 30 nm; die Aggregate weisen nach dem Einmischen in SBR eine Größe von 60 - 220 nm auf [1].

Tabelle 5 Eigenschaften verwendeter Graphen-, Graphit- und graphitischer Kohlenstoffmaterialien im Vergleich mit Ruß- und CNT- sowie Ultraschall behandelte Proben

Lieferant	Probe	Spezifikation	d [µm]	Preis [\$]	spez. Oberfl. BET- Area [m ² /g]	spez. Oberfl. Herstellerwerte
	xg C 750	GnP, unbehandelt	2	210 / kg	820	750
XG Sci- ence	xg C 750	GnP, Charge 1			1100	-
XG Sci- ence	xg C 750	GnP, Charge 2			724	-

9.3.3.2 REM-Untersuchungen an den behandelten Graphenen

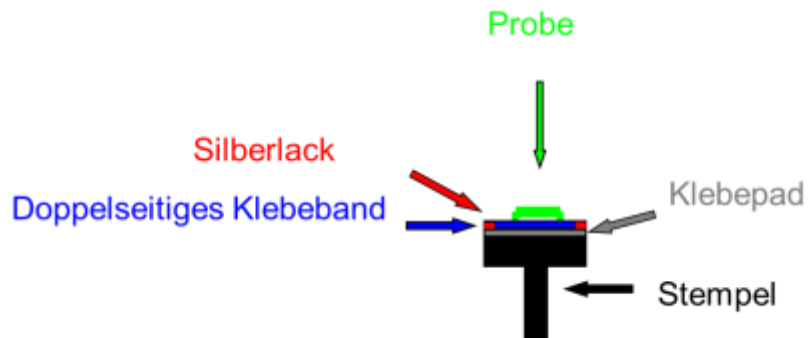


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Probenpräparation zur Untersuchung mittels Raster-Elektronenmikroskopie REM

Die Proben wurden- wie in Abbildung 16 dargestellt- präpariert. Zunächst wurde ein Klebepad auf einen Al-Stempel geklebt, auf den anschließend zwecks besserer Haftung der Probe ein Stück Klebeband fixiert wurde. Zum Schluss wurde das Klebeband an den Rändern mit Silberlack bestrichen um die Leitfähigkeit der Probe zu verbessern. Die unbehandelte xg C 750 Probe (s. Abbildung 17 links) enthält wie die ultraschallbehandelte xg C 750 Probe des kleinen Ansatzes (Charge 1, s. Abbildung 17 Mitte) im Vergleich zur Probe des großen Ansatzes (Charge 2, s. Abbildung 17 rechts) viele kleine Partikel. Dies stimmt mit den Resultaten aus der Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels BET-Methode ungefähr überein. Bei handelsüblichen Chargen von unterschiedlichen Graphen-Typen liegen normalerweise immer mehrere Lagen an Graphenschichten übereinander; demzufolge werden Graphene häufiger auch „Multi-Layer-Graphene“ bezeichnet. Wie in Abbildung 18 zu erkennen, hat die Ultraschallbehandlung (rechts) an xg M 5 Proben im Vergleich zur unbehandelten Probe (links) möglicherweise zur partiellen Separation von Schichten geführt (siehe Pfeil). Durch die Einwirkung von Scherkräften sind an der Seite von mehreren übereinander liegenden Schichten ausgefranzte Enden der Graphen- Schichten zu erkennen. Durch Variation von Parametern bei der Ultraschallbehandlung könnte dies aber noch weiter untersucht werden.

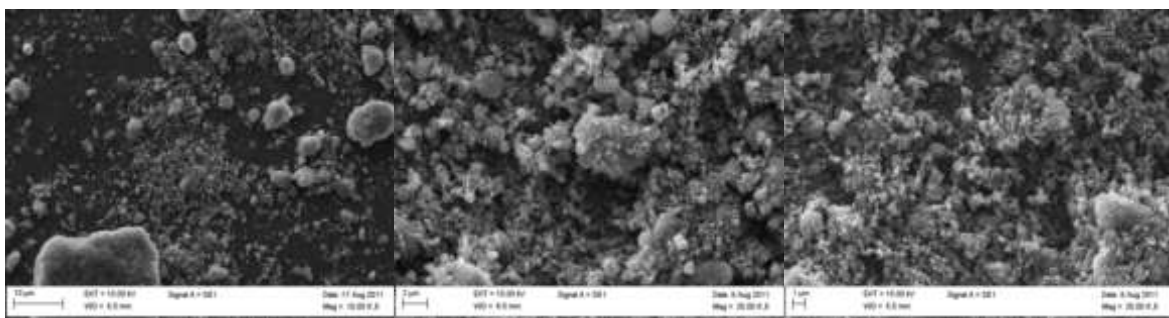


Abbildung 17: REM-Aufnahmen der unbehandelten (links) und der ultraschallbehandelten Probe mit xg C 750 des kleinen Ansatzes (Charge 1, Mitte) sowie ultraschallbehandelte Probe des großen Ansatzes (Charge 2, rechts)

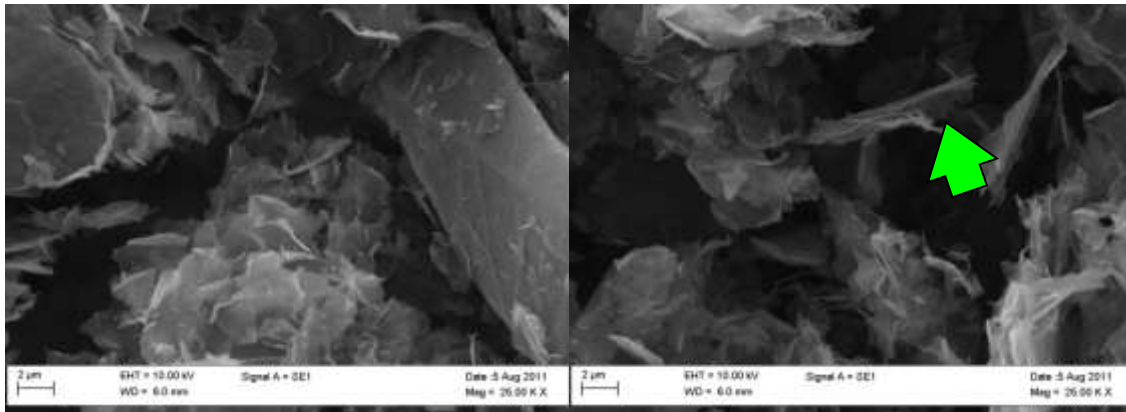


Abbildung 18: REM-Aufnahmen der unbehandelten (links) und ultraschallbehandelten xg M 5 Probe (rechts)

9.3.3.3 Herstellung des ultraschallbehandelten Graphen-Elastomer-Komposits (Charge 2) und des Referenz-Komposits

Bei der Herstellung von Proben, die Graphen vom Typ xg C 750 wurde -wie in Abbildung 19 dargestellt- zuerst das Elastomer, also L-SBR, in den Innenmischer bei 80 °C gegeben. Anschließend wurde eine Mischung aus aromatischem Öl, Graphen und Silika in 3 Dosen nach 2, 3 und 4 Minuten hinzugefügt. Dabei wurde jeweils das unbehandelte und ultraschallbehandelte Graphen der großen Charge (xg C 750) zuerst in aromatischem Ö (WM 450) angerührt und manuell fein dispergiert und anschließend Silika (GR 7000) beigefügt. Nach ca. 5,5 Minuten erfolgte die Zugabe von Zinkoxid (ZnO) und Stearinsäure. Das Silanisierungsreagenz (SI 69) wurde nach 6,5 bzw. 7 Minuten bei Erreichen von 140-150 °C hinzugefügt. Die Endmischzeit nach Zugabe von SI 69 betrug 6 Minuten. In einer zweiten Stufe (s. Abbildung 20rechts) wurden die Mischungen bei 80°C Starttemperatur 6 Minuten lang geknetet bis ca. 125°C im Innenmischer erreicht wurden. Danach wurde die Mischung bei dieser Temperatur 5 Minuten geknetet. Anschließend erfolgte die Einarbeitung des Vernetzungssystems (Beschleuniger (CBS) und Schwefel) und die Vulkanisation der Pro-

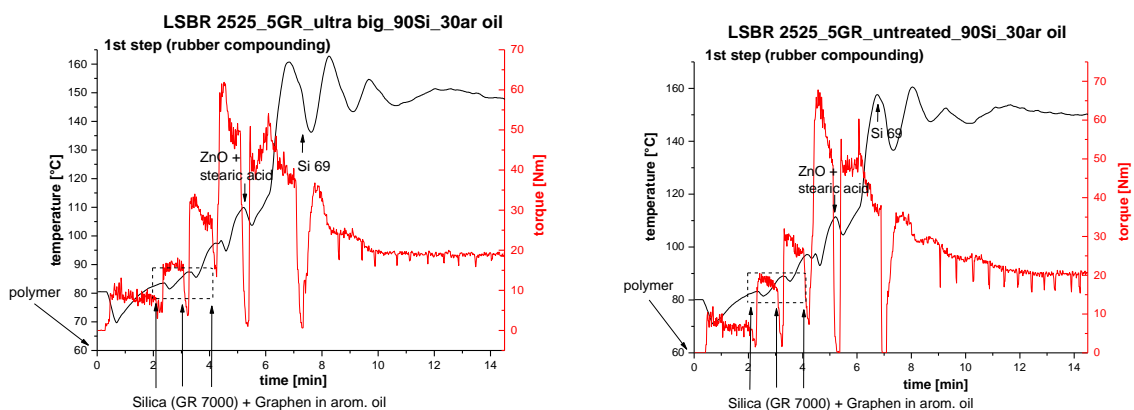


Abbildung 19: Mischkurven der unbehandelten (links) und Ultraschall behandelten xg C 750 Probe (rechts)

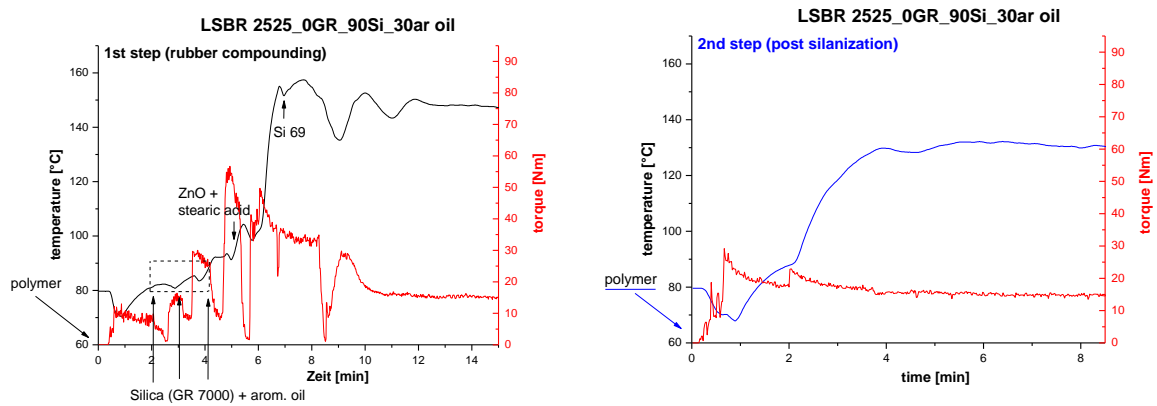


Abbildung 20: Mischkurven der 1. (links) und 2. Stufe (rechts) der Probe, die 90 phr Silika, 30 phr aromatisches Öl (WM 450) und kein Graphen (xg C 750) enthält

ben.

9.3.3.4 Digitalmikroskopische Untersuchung der hergestellten Proben

Zur Digitalmikroskopischen Untersuchung wurden Glanzschnitte der unbehandelten und ultraschallbehandelten xg C 750 Probe angefertigt. Wie in Abbildung 21 zu erkennen zeigt der Querschnitt der unbehandelten Probe im Vergleich zur ultraschallbehandelten größere Aggregate. Im unbehandelten Fall beträgt die Aggregatgröße ca. 10-25 μm . Bei der ultraschallbehandelten Probe liegt die Aggregatgröße bei ca. 5-10 μm .

9.3.3.5 Auswirkungen auf die Eigenschaften nach Ultraschallbehandlung

Eine Ultraschallbehandlung der Graphene ergab eine Vergrößerung der spez. Oberfläche (BET), allerdings konnte das Transfermedium Isopropanol (und Ethanol) nicht vollständig abgedampft werden, die mechanischen Eigenschaften unterschieden

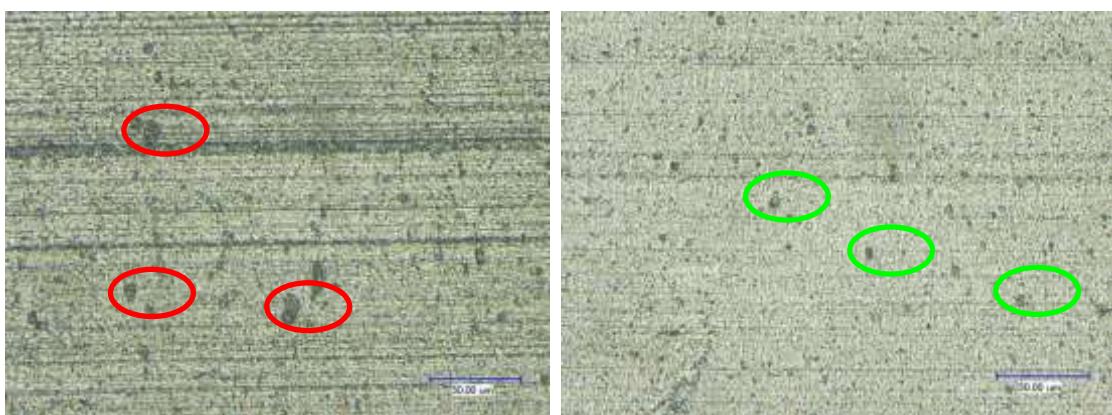


Abbildung 21: Digitalmikroskopische Aufnahme der (links) unbehandelten xg C 750 Probe (5 Vol. % Graphen, 90 phr Silika und 30 phr aromatischen Öl WM 450) und der (rechts) ultraschallbehandelten xg C 750 Probe (Charge 2), 5 Vol.-% Graphen, 90 phr Silika und 30 phr aromatisches Öl (WM 450)

sich nicht bzw. wurden schlechter.

9.4 NR-Komposite

Als erstes Elastomer wurde Naturkautschuk verwendet. Auf Grund der hohen Molmasse und der daraus resultierenden hohen Scherkräfte sollte dadurch die bestmögliche Dispersion erzielt werden. Da aber die Mischzeiten mit 20 Minuten Innenmischer plus 5 Minuten auf der Walze recht lang sind und NR sehr zur Reversion neigt wurde schnell auf SBR und NBR gewechselt.

9.4.1 Expandierter Graphit in NR

In Abbildung 22 sind Ergebnisse von NR-Kompositen mit **expandiertem Graphit** (EXG 98 40) mit unterschiedlichen Konzentrationen wiedergegeben. In der Vulkameterkurve (links) ist zu erkennen, dass expandierte Graphite einen die Vulkanisationsreaktion beschleunigenden Effekt haben. Die Inkubationszeit wird deutlich herabgesetzt. Auch der Aufbau des Füllstoffnetzwerkes –sogenannte Flokkulation– ist durch den Anstieg des Drehmomentes zu erkennen. Auf der rechten Seite sind die Zugmessungen zu sehen. Ein leichter Anstieg der Spannungswerte mit zunehmendem Füllstoffvolumenbruch wird erzielt. Dieser fällt allerdings geringer aus, als es zu erwarten ist. Die angegebene BET-Oberfläche bzw. die gemessene von 40 bzw. knapp 92 m² / g, siehe Tabelle 4, würde einen stärkeren Effekt vermuten lassen, geht man vom Effekt aus den Ruß mit ähnlicher Oberfläche hat. Sieht man sich allerdings die Isotherme an und betrachtet man die Aktivität der Oberfläche wie auch deren Homogenität, so ist von einem Inaktiven Füllstoff auszugehen. Obwohl expandierter Graphit von der Graphit Kropfmühl AG geringe Schüttdichte hat und deshalb bei Mischungen mit mehr als 5 Vol. % das Material von Hand vorverdichtet werden muss, zeigen die Zugversuche einen gleichmäßigen Verlauf der auf eine homogene und gut dispergierte Mischung schließen lässt.

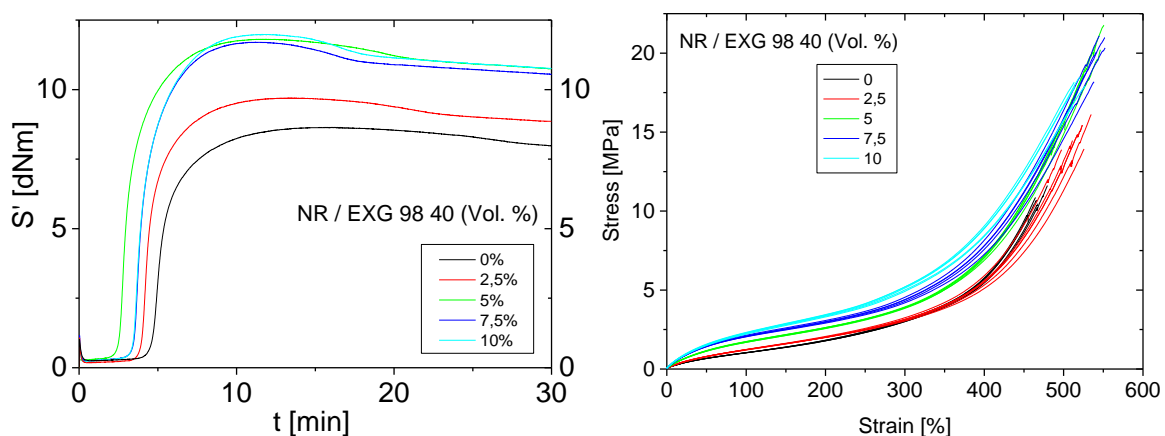


Abbildung 22: NR-Komposite mit expandiertem Graphit (EXG 9840) mit variiertem Füllstoffkonzentration. Links: Vulkameterkurven. Rechts: Zug-Dehnungsmessungen

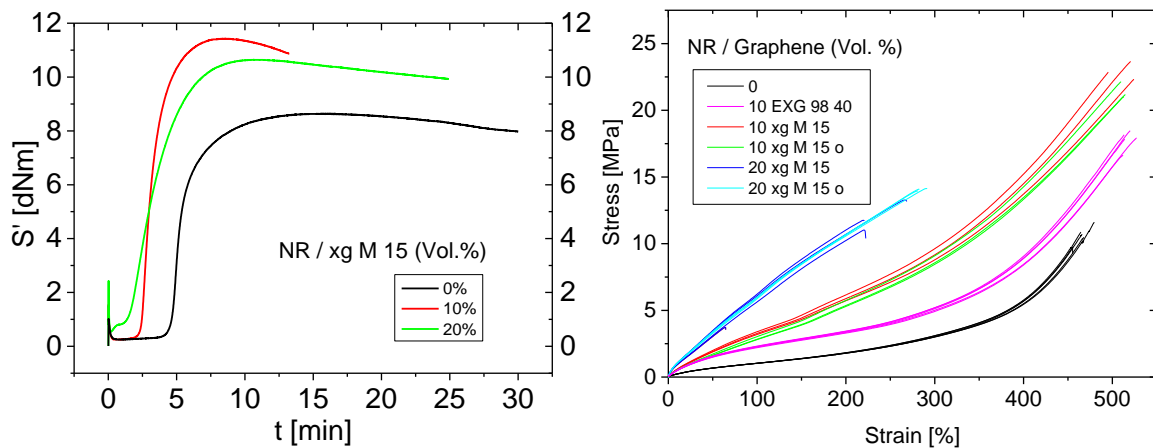


Abbildung 23 Ergebnisse von NR-Kompositen mit xg M 15, links: Vulkameterkurve, rechts: Zug-Dehnung (o: orientierte Proben)

9.4.2 Graphene in NR

Im Gegensatz zum expandierten Ruß ist die Verstärkung durch die GnPs von XG-Science ein deutlich ausgeprägter. In Abbildung 23 sind die Vulkameterkurven und die Zug-Dehnungskurven für 10 und 20 Vol. % xg M 15 wiedergegeben. Bereits die Flokkulation bei der Vulkameterkurve ist deutlich stärker. GnPs zeigen einen ähnlichen beschleunigenden Effekt und zeigen auch ein Maximum und Reversion. Dieses Maximum, wie es ebenfalls bei LSBR- und NBR Systemen zu sehen ist, wird ein Struktureffekt der Plättchen förmigen Füllstoffe sein. Dabei ist anzunehmen, dass eine Ausrichtung und eventuell eine weitergehende Exfolierung von Stapeln unter Scherung stattfindet. Die Spannungswerte in den Zug-Dehnungsmessungen (rechts) sind bei gleicher Deformation erheblich größer. Vergleicht man in Tabelle 4: Resultate aus statischer Gasadsorptionsmessungen an unterschiedlichen Füllstoffen auf Kohlenstoffbasis Oberflächengröße wie auch Aktivität der beiden Füllstoffe so unterscheiden sich beide vor allem in letzterer: Dies ist bereits ein Indiz dafür, dass

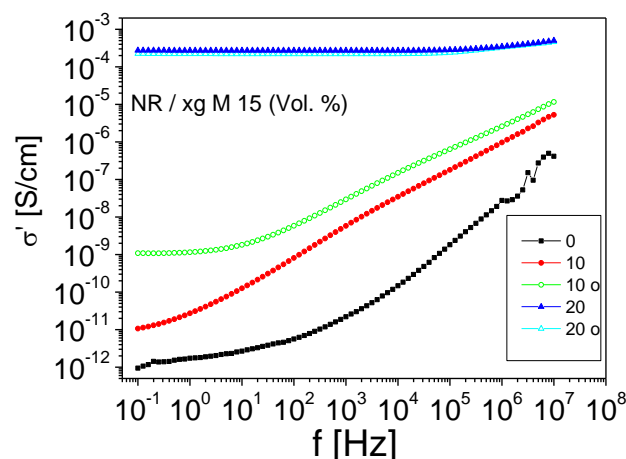


Abbildung 24: Realteil der Leitfähigkeit als Funktion der Frequenz bei Raumtemperatur für variable Anteile an xg M 15 in NR (o: orientierte Proben)

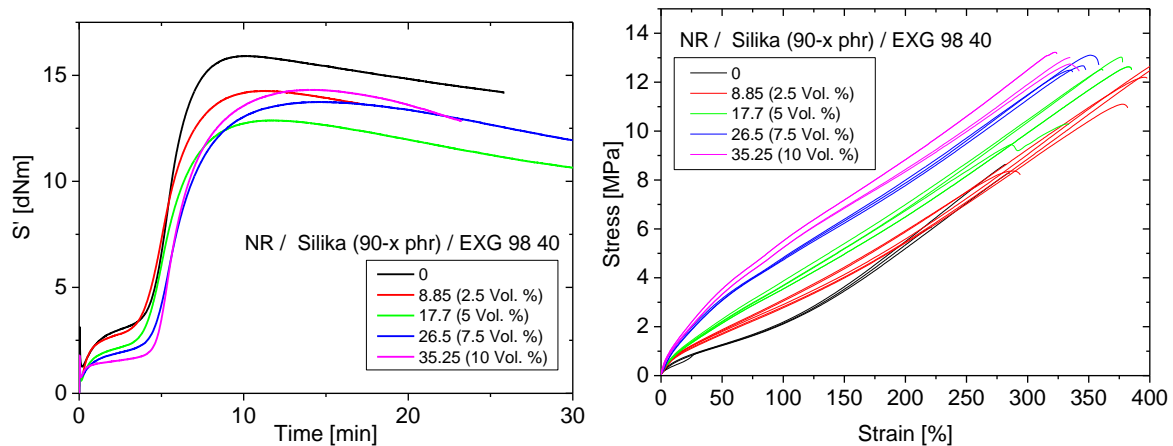


Abbildung 25: NR / Silika / exp. Graphit Hybridssystem (90 phr Füllstoff, 30 phr paraffinisches Öl, sukzessiver Austausch Silika gegen exp. Graphit in Vol. %): Vulkameterkurve (links) und Zug-Dehnungsmessungen (rechts).

die Aktivität der Oberfläche einen großen Einflussfaktor für die Verstärkung bildet. In den Zug-Dehnungskurven sind ebenfalls die Messwerte für ausgerichtete Proben wiedergegeben. Es ist kein großer Unterschied zu erkennen. In Abbildung 24 ist die Leitfähigkeit als Funktion der Frequenz für die xg M 15-NR-Komposite wieder gegeben. Die Perkolationschwelle liegt bei ca. 10 Vol. % Füllstoffvolumenbruch, die ausgerichtete Probe ist leitfähiger. Die Leitfähigkeit mit 20 Vol. % ist signifikant größer, allerdings scheinen die mechanischen Eigenschaften schlechter zu sein.

9.4.3 Hybridssystem: NR 90 phr Silika / Austausch exp. Graphit

In Abbildung 25 und Abbildung 26 sind Ergebnisse für Hybridssysteme basierend auf einem NR-Komposit mit 90 phr Silika und 30 phr Weichmacher (paraffinisches Öl, SUNPAR) bei dem sukzessive Silika gegen expandiertes Graphit ausgetauscht wurde. Dabei wurde der Gewichtsanteil an Füllstoff konstant bei 90 phr gehalten und sukzessive der Volumenbruch von exp. Graphit erhöht. An den Vulkameterkurven Abbildung 25 links ist zu erkennen, dass die Flokkulation mit zunehmendem Anteil an exp. Graphit und Reduktion an Silika abnimmt und die Inkubationszeit zunimmt. An den Zug-Dehnungsmessungen, Abbildung 25 rechts, ist ein interessantes Verhalten, wie sie auch an späteren Hybridssystemen mit Ruß und GnP in anderen Polymeren zu beobachten ist, zu sehen. Für das reine Silikasystem verläuft die Spannung als Funktion der Deformation für konventionell-verstärkende Füllstoffe wie Silika oder Ruß typischerweise anfangs mit einer geringen Steigung und einem typischen Upturn zu höheren Deformationen. Mit Zunahme des Graphengehalts in der Matrix werden die Spannungswerte für kleine Deformationen erhöht. Dies wird ausführlicher in späteren Abschnitten erläutert. Die dielektrischen Messungen in Abbildung 26 – links Realteil der Leitfähigkeit, rechts Permittivität - zeigen einen positiven Effekt auf die dielektrischen Eigenschaften der Hybridssysteme durch Erhöhung der Gra

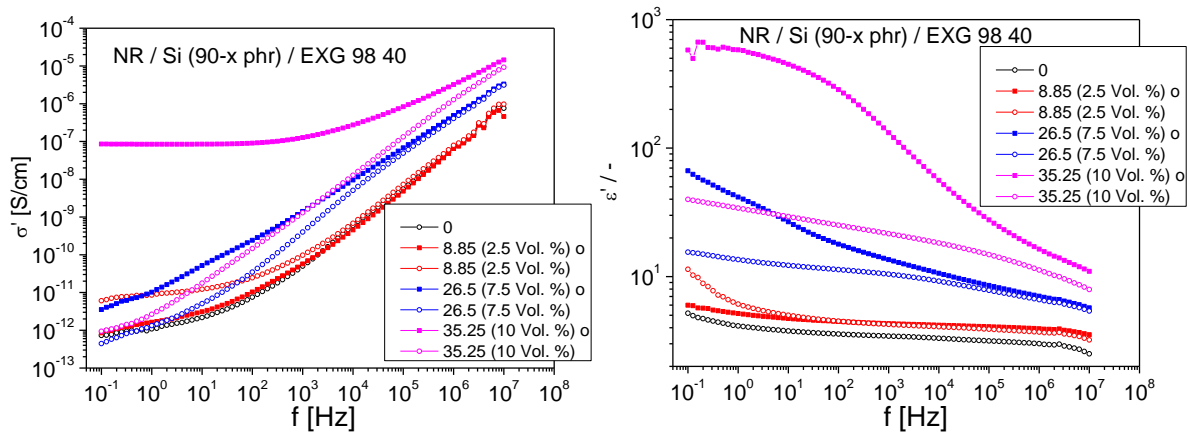


Abbildung 26 Realteil der Leitfähigkeit (links) und der Permittivität (rechts) als Funktion der Frequenz für NR / Silika / exp. Graphit Hybridsysteme (Austausch Graphen gegen Silika) (o: orientierte Proben)

phenkonzentration wie auch einer Ausrichtung auf der Walze, die Perkolationschwelle liegt bei knapp 10 Vol. %.

Die Ersten Versuche mit expandiertem Graphit in NR lassen folgende Schlussfolgerungen zu: Als reines Komposit sind GnPs nicht zu übertreffen. Aber in Verbindung als Hybridsystem ist ein deutliches Potential für industrielle Applikationen zu sehen, wenn man die Wirtschaftlichkeit in Betracht zieht.

9.5 LSBR-Komposite

Aufgrund der guten Verträglichkeit / Dispergierbarkeit von Füllstoffen auf Kohlenstoffbasis wie Ruß und CNTs sowie dem bekanntermaßen sehr geringen Abbau der Molmasse des Polymers beim Mischen wurde Lösungsstyrolbutadienkautschuk (LSBR) für verschiedene Untersuchungen verwendet: zum einen ein Vergleich der Füllstoffe, dabei wurde konventioneller Ruß, wie auch CNTs und Spezialgraphit mit den neuartigen GnPs untersucht. Darüber hinaus wurde der Synergieeffekt von Hybridsystemen herausgearbeitet sowie der Einfluss von Weichmachern und deren Anwendung zum Vordispersieren der Füllstoffe.

9.5.1 Vergleich der Füllstoffe

In Abbildung 27: Vergleich von Füllstoffen in LSBR-Kompositen, mit jeweils 10 Vol. % Füllstoffvolumenbruch: CB, GnPs und Spezialgraphit sind LSBR-Komposite mit unterschiedlichen Füllstoffen und jeweils 10 Vol. % Füllstoffvolumenbruch anhand von Zug-Dehnungsmessungen mit einander verglichen. Die Spannungsantwort als Funktion der Deformation ist offensichtlich für die Füllstoffe unterschiedlich. Der Ruß zeigt den bekannten Verlauf mit einer zu anfangs flacheren Steigung und dem späteren Upturn zu höheren Deformationen. Lediglich das Komposit mit xg C 750 zeigt einen ähnlichen Verlauf. Die GnPs vom M-Typ sowie der Spezialgraphit (UF C 1 98) unterscheiden sich allerdings total. Der Graphit liegt mit den

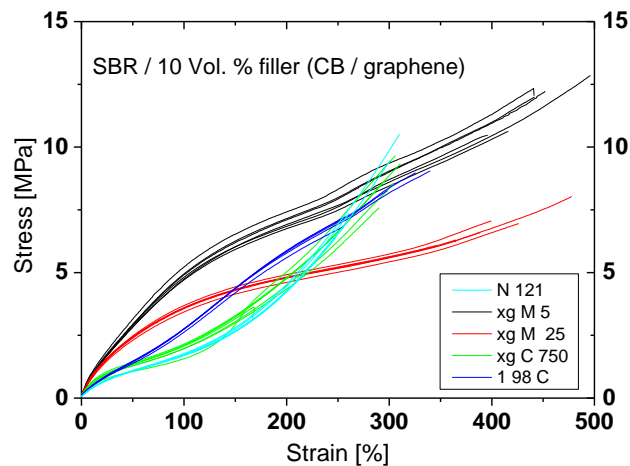


Abbildung 27: Vergleich von Füllstoffen in LSBR-Kompositen, mit jeweils 10 Vol. % Füllstoffvolumenbruch: CB, GnPs und Spezialgraphit

Spannungswerten zwischen den M-Typen und dem Ruß und besitzt keinen Upturn zu größeren Deformationen hin. Die M-Typen zeigen ein scheinbar für diesen Füllstoff charakteristischen Spannungsverlauf wie er auch bei späteren Ergebnissen für NBR gefunden wird. Die Verstärkung für Deformationen bis 200 % ist, verglichen mit anderen Füllstoffen, sehr hoch. Zu höheren Deformationen werden die Spannungscurven flacher und kreuzen die vom Ruß. Der Typ xg M 5 verläuft bei deutlich größeren Spannungswerten als xg M 25. Es ist zu bemerken, dass aus den Ergebnissen der Gasadsorptionsmessungen mittels Stickstoff, siehe Abbildung 8 und, zu erwarten wäre, dass die Wechselwirkung von xg M 25 mit dem Polymer stärker ausgeprägt sein müsste; die Oberfläche wie auch die Aktivität ist deutlich größer. Betrachtet man allerdings die Ergebnisse der Gasadsorptionsmessungen mit Buten (Tabelle 4), wo beide Füllstoffe fast identische Charakteristika aufweisen, lässt dies darauf hinweisen, dass die aktiven Plätze, die vom Polymer bedeckt werden, nur einen Teil der gesamten Plätze ausmachen.

9.5.2 LSBR-Komposite mit xg C 750

In Abbildung 28 sind die Ergebnisse einer Konzentrationsreihe des XG-Science Graphens xg C 750 in LSBR, dargestellt. Wie zu sehen ist, steigt die Steifigkeit und Bruchdehnung des Elastomers mit dem Füllstoffgehalt bis zur Probe mit 10 Vol.-%. Die mechanischen Eigenschaften der Probe mit den 15 Vol.-% an Graphen sind schlechter als die mit 10 Vol.-%. Aufgrund der Menge des Füllstoffes musste die 15 Vol.-% Mischung zweistufig hergestellt werden; der Füllstoff wurde bei 60 °C Starttemperatur und nur 20 U/min im Innenmischer inkorporiert und der Mischvorgang auf der Walze abgeschlossen. Dadurch ist der Füllstoff nicht richtig dispergiert worden. Bezüglich der Leitfähigkeit in Abbildung 28 (rechts) ist ein Anstieg mit Erhöhung des Füllstoffgehalts zu erkennen

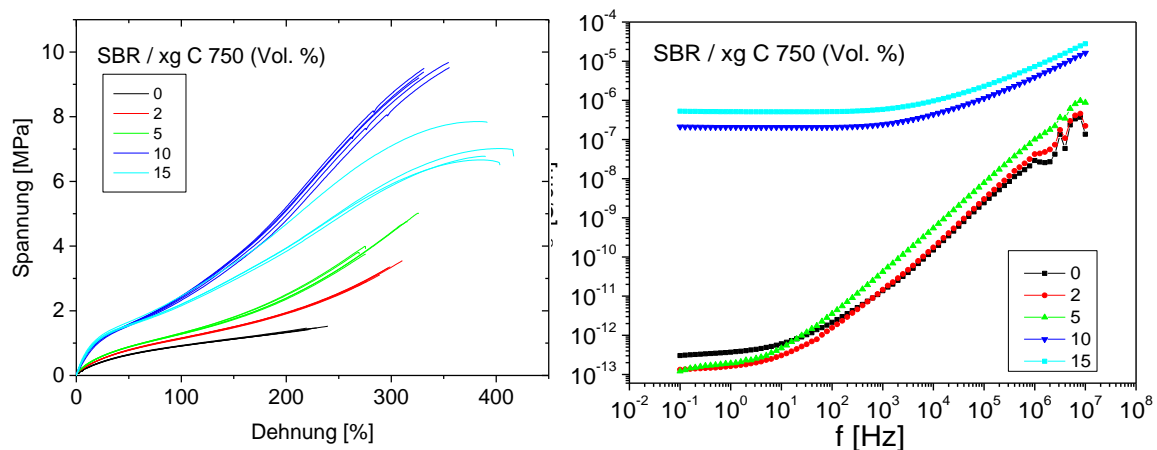


Abbildung 28 Konzentrationsreihen von xg C 750 in LSBR-Elastomeren. links: Spannungs-Dehnungskurven, rechts: frequenzabhängige Leitfähigkeit.

9.5.3 Hybridsysteme

Weiterführend wurden Systeme hergestellt, basierend auf einem L-SBR-Komposit mit 90phr Silika und Öl als Weichmacher. Hierbei wurde die Zugabe der Graphene variiert, d.h. diese wurden separat in dem Öl vordispersiert. Des Weiteren wurden Komposite, die aromatisches oder paraffinisches Öl enthalten, miteinander verglichen. Die Graphene wurden dabei einmal als zusätzliches Additiv dem System beigefügt und in einer weiteren Variation sukzessive gegen das Silika ausgetauscht. Aufgrund des Dispergierens unterscheiden sich die Mischvorschriften dieser Systeme im Vergleich zu den Silika-Kompositen auf Basis von NR; das Silika, die Graphene und das Öl wurden in drei gleiche Teile aufgeteilt und in der gleichen Anzahl von Schritten in den Mischer gegeben. Der Mischprozess im Innenmischer umfasste zwei Stufen um die erforderliche Silanisierung durchzuführen. In einem dritten Schritt wurde auf der Walze das Vernetzungssystem eingemischt.

Des Weiteren wurde untersucht, welches synergetische Potential in der Kombination von Graphenen mit Ruß N 121 (CB) und CNTs steckt. Diese Versuchsreihen wurden entsprechend dem L-SBR-System hergestellt. Zusätzlich wurden CB- und Ruß-Komposite hergestellt um diese mit den Graphenen zu vergleichen. Im Rahmen des Projektvorhabens wurde das synergetische Potential von Graphen in Elastomeren untersucht, die neben einem Graphen-Typ Silika (GR 7000) und/oder Ruß enthalten. Zudem wurden Mischungen auf Basis von Ruß N 121 (CB) und verschiedenen Graphen-Typen hergestellt. Als Elastomer wurde dabei der L-SBR verwendet. Zusätzlich wurden Ruß-Komposite angefertigt um diese mit den Graphen-Kompositen vergleichen zu können.

9.5.3.1 Addition von Graphen zu Silika-SBR-Systemen

Um den Einfluss des Graphens als Additiv auf die mechanischen und dielektrischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde ein 40 phr und ein 60 phr Silika-L-SBR-Komposit mit 5 Vol.-% bzw. 10 Vol.-% Graphen der Firma XG-Science hergestellt.

Die Ergebnisse der mechanischen und dielektrischen Untersuchungen für die Variation der Probe, die bei 40 phr Silika 10 Vol.-% Graphen enthält, sind anhand von Abbildung 29 dargestellt. Wie zu erwarten ist, hat das Komposit mit den xg C 750er GnPs die höchste Leitfähigkeit. Die Elastomere mit den M-Typ GnPs verhalten sich wie Isolatoren (s. Abbildung 29 rechts). Mechanisch gesehen scheint auch das xg C 750 für kleine Dehnungen den stärksten Effekt zu haben, dabei sind die Spannungswerte am höchsten (s. Abbildung 29 links). Allerdings ist die Bruchdehnung verglichen zu den anderen beiden Systemen relativ klein. Da bei einem Füllgrad von 60 phr Silika (ohne Öl) die Mischungen entsprechend hochviskos sind, wurde eine Variation der Graphentypen mit 5 Vol. % durchgeführt. Das aktivste Graphen, das sog. XG C 750, zeigt bereits bei der Vulkanisation die stärksten Effekte (s. Abbildung 30 links). Neben der hervortretenden Flokkulation zu Beginn der Messung ist die Inkubationszeit ebenfalls deutlich zurückgegangen und das Modul weist die höchsten Werte auf. Bei der Zugprüfung zeigen die C-750er Proben ebenfalls die größte Verstärkung, allerdings ist auch hier die Bruchdehnung geringer, verglichen zu dem M-5er und M-25. Ein Füllgrad von 5 Vol.-% Graphen scheint nicht auszureichen, um eine Steigerung der Leitfähigkeit zu bewirken.

Allgemein lässt sich sagen, dass sich durch die Addition von Graphenen die mechanischen wie auch die elektrischen Eigenschaften stark beeinflussen lassen.

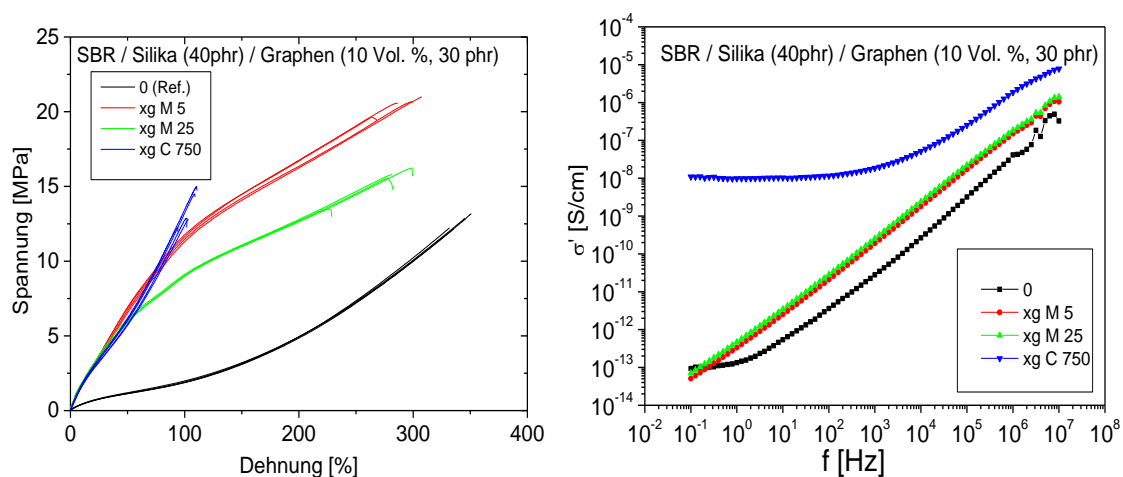


Abbildung 29: Spannungs-Dehnungskurven für verschiedene Graphene der Firma XG-Science (links) und dazugehörige Leitfähigkeitsuntersuchungen (rechts).

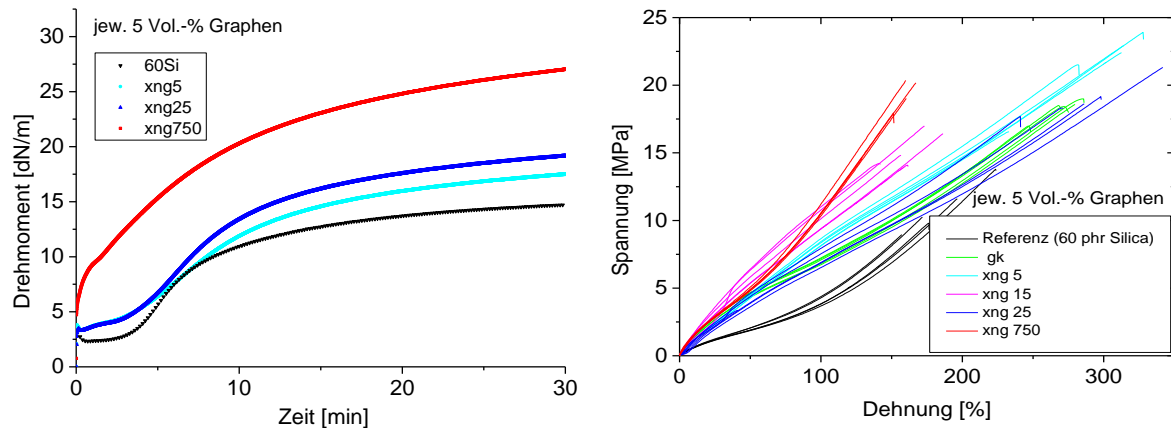


Abbildung 30: Vulkameterkurven für LSBR-Hybridssysteme mit unterschiedlichen GnPs (5 Vol. %) der Firma XG-Science bei einem Füllgrad von 60 phr Silika (links) und dazugehörige Spannungs-Dehnungskurven (rechts)

9.5.3.2 Hybridkomposite: L-SBR/Silika/Öl/Graphen

Um den Einfluss des Anbatchens zu untersuchen wurde ausgehend von dem System, das L-SBR, 90 phr Silika und 30 phr aromatischen Öl (WM 450) enthält, die entsprechende Menge Silika gegen 5 Vol.-% Graphen (xg C 750) ausgetauscht. In Abbildung 31 sind die Vulkameterkurven sowie das Ergebnis der Zug-Dehnungs-Kurve wiedergegeben. Wie zu erkennen ist, gibt es bereits bei der Vulkanisation Unterschiede: Die Mischung, die das im aromatischen Öl angebatchte Graphen enthält, hat eine etwas kürzere Inkubationszeit und einen höheren Modul. Letzteres kann durch eine verbesserte Dispergierung der Graphene und eine stärkere Anbindung dieser an das Polymer erklärt werden. Dies lässt sich auch aus den Ergebnissen der Zug-Dehnungs-Kurve schließen. Die Spannungskurve des Elastomers mit dem angebatchten Graphen (in blau dargestellt) verläuft über der Kurve des mit dem nicht gebatchten, beide haben einen ähnlichen Zug-Dehnungs-Verlauf. Des Weiteren ist zu sehen, dass die Kurven für das Referenzsystem die geringsten Spannungen und Bruchdehnung aufweist.

Des Weiteren wurde untersucht, welchen Einfluss unterschiedliche Gehalte eines zweiten aromatischen Weichmachers (Vivatec 500) auf den Verlauf der Vulkameterkurven und der mechanischen Eigenschaften haben. Dazu wurden 2 und 5 Vol.-%-Proben hergestellt und mit der ungefüllten Probe verglichen. Wie in Abbildung 32 links zu erkennen, ist eine Verkürzung der Inkubationszeit mit zunehmendem Anteil an Graphen xg C 750 festzustellen. Die mechanischen Eigenschaften der Komposite verbessern sich tendenziell mit zunehmendem Anteil an Graphen.

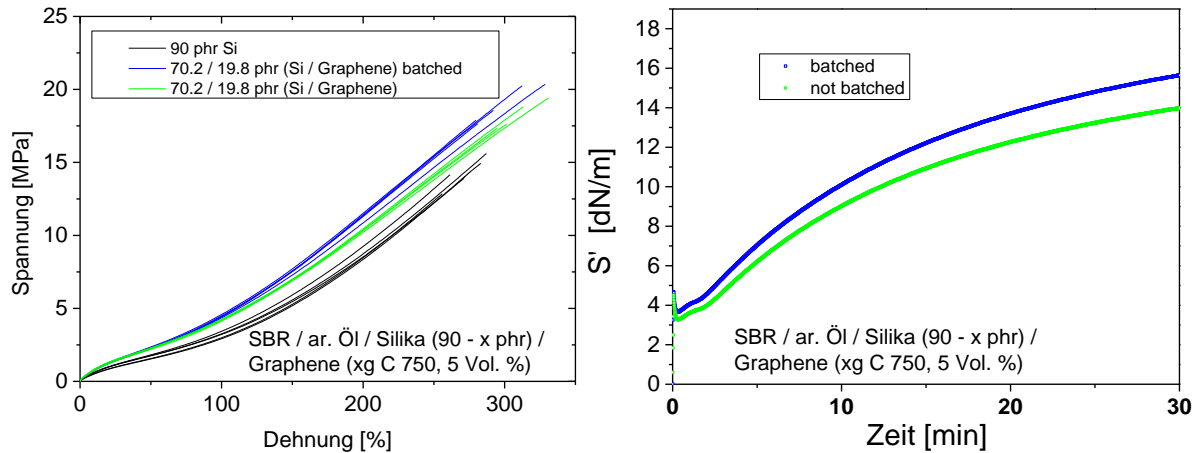


Abbildung 31 Vulkameterkurven für angebatchtes und nicht gebachtes Graphen-Silika-SBR-Komposit, das jeweils 30 phr aromatisches Öl (WM 450) enthält (links) und Spannungs-Dehnungs-Kurven für beide Fälle (rechts). Die Referenz (90 phr Silika, schwarze Linie) ist ebenfalls dargestellt.

Um den Einfluss der Art des Weichmachers zu untersuchen, wurden ein paraffinisches und die beiden aromatischen Öle miteinander verglichen. Dazu wurde ebenfalls von einem L-SBR-System mit 90 phr Silika und 30 phr Öl ausgegangen und dann die entsprechende Menge Silika gegen 5 Vol.-% Graphen (xg C 750) ausgetauscht. Mit allen Ölen wurden jeweils die Graphene angebatcht. Die aliphatische unterscheidet sich von den beiden aromatischen dadurch, dass das Batch mit dem paraffinischen Öl einer hochviskosen Paste gleicht, wohingegen die Batches mit den aromatischen Ölen eher eine sehr weiche Konsistenz bei Raumtemperatur aufweisen. Dies lässt Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zu; das paraffinische Öl wird mehrere Agglomerate einkapseln, die aromatischen Öle dagegen werden sich eher

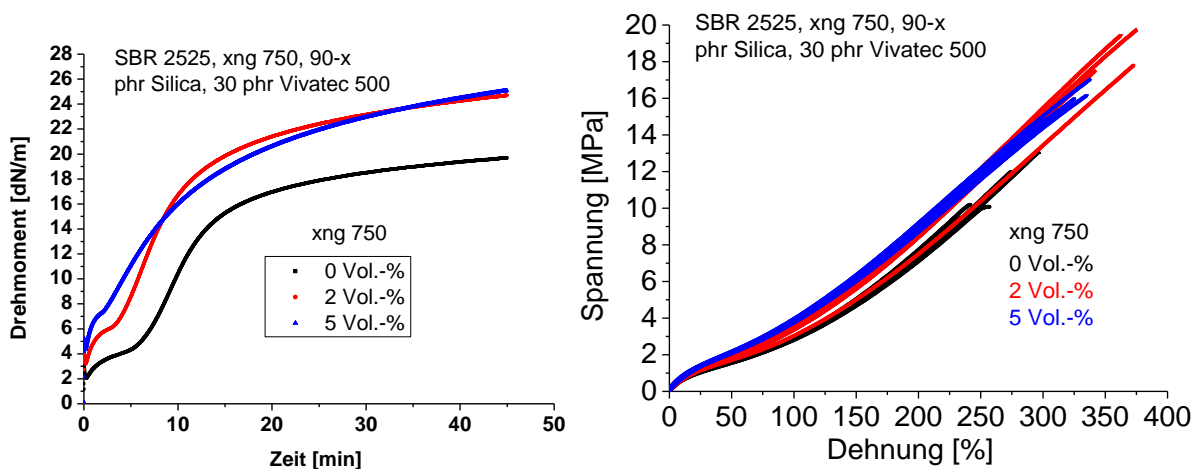


Abbildung 32 Vulkameterkurven für angebatchte Graphen-Silika-SBR-Komposite mit variierendem Anteil an aromatisches Öl Vivatec 500 (30 phr) (links) und dazugehörige Spannungs-Dehnungskurven (rechts).

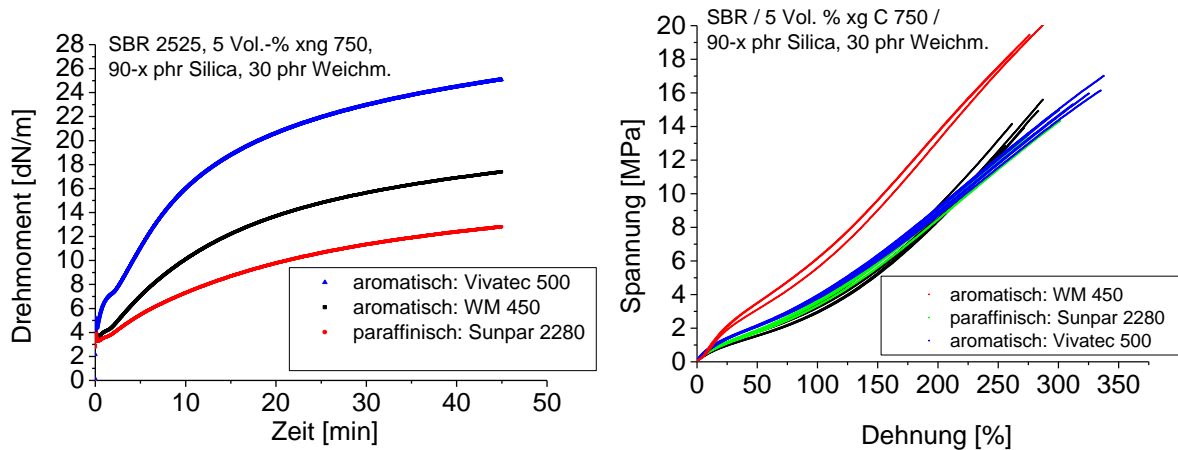


Abbildung 33 Vulkanometerkurven für angebatchte Graphen-Silika-SBR-Komposite mit zwei unterschiedlichen aromatischen Ölen und einem paraffinischem Öl (links) und dazugehörige Spannungs-Dehnungskurven (rechts). Die Referenz (ohne Graphen) bei der Zug-Dehnungs-Kurve in schwarz dargestellt

in die Zwischenräume drängen und auf der Oberfläche anlagern. Des Weiteren treten Unterschiede bei der Vulkanisation auf, siehe Abbildung 33 links. Bei kleinen t_{90} -Zeiten ist die Flokkulation für das System mit den aromatischen Ölen ausgeprägter. Ein Unterschied in der Inkubationszeit ist insbesondere für das Öl „Vivatec 500“ festzustellen, alle drei Systeme zeigen einen sog. Marching Modulus, wobei die Reaktion im Komposit mit den aromatischen Ölen besser abläuft und dabei in beiden Fällen ein höherer Modul zu verifizieren ist. Auch in der Zug-Dehnungs-Kurve, siehe Abbildung 33 rechts, zeigt das Material mit den aromatischen Ölen eine größere Verstärkung, Spannung und Bruchdehnung. Daraus kann man auf eine bessere Anbindung des Graphens an das Polymer schließen. Insbesondere für die Probe, die das aromatische Öl WM 450 enthält, ist eine sehr gute Verstärkung festzustellen.

Wie anhand von Abbildung 34 zu erkennen ist, liegt die ungebatchte und die mit den aromatischen Ölen WM 450 und Vivatec 500 gebachten Proben bei jeweils 71-72 Shore A. Deutlich von diesem Wert weichen die Probe mit dem aliphatischen Öl (Sunpar) und die Ultraschall behandelte Probe ab. Die Probe mit dem aliphatischen Öl liegt 4 Shore A-Einheiten tiefer. Dies korreliert mit den schlechteren mechanischen Eigenschaften der aliphatischen Probe. Die Probe, die mit Ultraschall behandeltes Graphen enthält, das besser im Polymer dispergiert zu sein scheint, weist dagegen einen Wert von über 75 auf. Wie zu erwarten, steigt mit zunehmendem Graphenanteil für xg C 750 die Shore A-Härte deutlich an (s. Abbildung 34 rechts). Gegenüber der ungefüllten Probe erhält man für die Probe mit 5 Vol.-% an Graphen eine Shore-A-Härte, die um 7 Einheiten höher liegt.

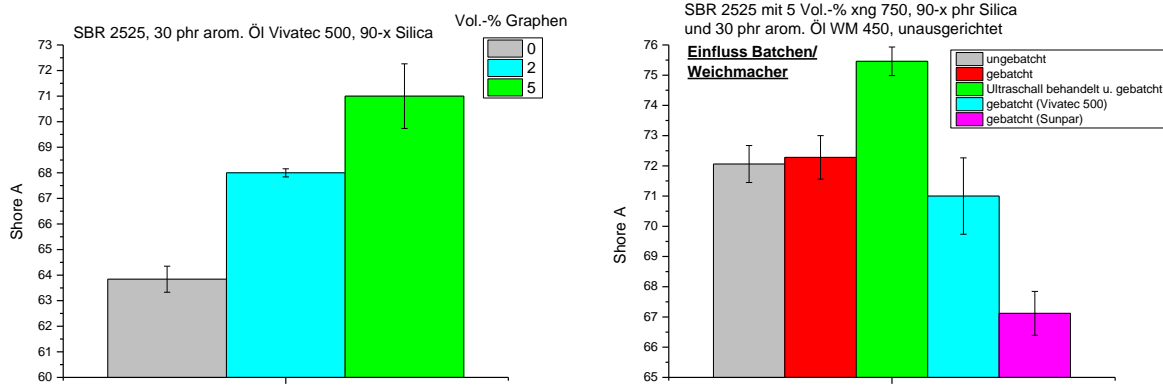


Abbildung 34: Einfluss des Batchens und unterschiedlicher Öle auf die Shore-A-Härte von SBR 2525-Kompositen, die als Graphentypus xg C 750 enthalten (links) und Einfluss des Graphenanteils (xg C 750) auf die Shore-A-Härte (rechts)

In Abbildung 36 sind die Ergebnisse für Füllstoffhybridsysteme mit festgehaltenem Verhältnis von Polymer zu Silika, 90 phr, und zu Öl, 50 phr, dem Graphene (xg C 750 2 und 5 Vol. %) auf addiert wurden, wieder gegeben. Vergleicht man die Vulkameterkurven (links), so ist fest zu stellen, dass neben einer stärker ausgeprägten Flokkulation auch eine Verkürzung der Inkubationszeit und einem Anstieg des Drehmomentes festzustellen ist. Die mechanischen Eigenschaften werden ebenfalls positiv beeinflusst: Zwar nimmt die Bruchdehnung ab, dennoch nehmen die Spannungswerte um mehr als 100 % zu.

Allgemein lässt sich sagen, dass mit der Substitution bzw. der Addition von geringen Mengen an Graphenen bei Silikakomposite beträchtliche Unterschiede in den Eigenschaften der Elastomere. Diese sind als positiv zu werten.

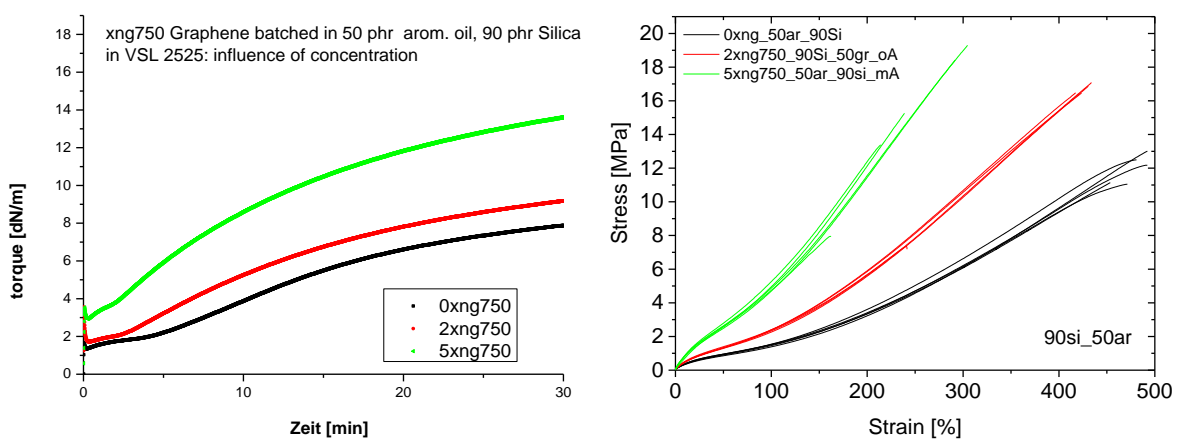


Abbildung 35: Vulkameterkurven für angebatchte Graphen-Silika-SBR-Komposite (addiertes Graphen) mit unterschiedlichem Gehalt an Graphen xg C 750 und 50 phr aromatischen Öl (links) und dazugehörige Spannungs-Dehnungskurven (rechts). Die Referenz (ohne Graphen) ist in schwarz dargestellt.

9.5.3.3 Konzentrationsreihe: Austausch von Graphen gegen Silika, Vergleich mit Ruß N 121

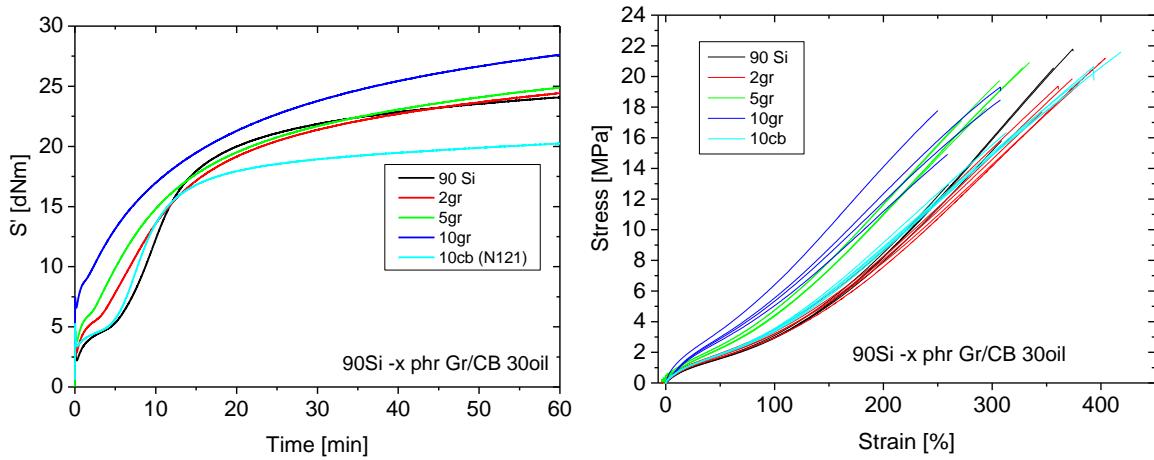


Abbildung 36: Vulkameterkurven für Hybridsysteme, bei denen Silika durch Graphen (xg C 750) und Ruß (N121) ausgetauscht wurde (links). Alle Komposite enthalten 30 phr an aromatischen Öl (WM 450). Rechts sind die dazugehörigen Zug-Dehnungskurven dargestellt

Es wurde eine Konzentrationsreihe von -2, 5- und 10 Vol.-% mit dem Graphen xg C 750 sowie zum Vergleich ein Elastomerkomposit mit 10 Vol.-% Ruß (CB N121) im Austausch von 90 phr Silika gegen Graphen hergestellt. Tendenziell verkürzen sich die Inkubationszeiten durch den Austausch beider Füllstoffe, durch den Ruß N 121 ist dies minimal ausgeprägt. Graphene hingegen verkürzen bereits bei sehr geringen Mengen (s. 2 Vol.-%) die Inkubationszeit deutlich. Bei 10 Vol.-% gehen die Flokkulation und die Vernetzung fließend ineinander über, beide Vorgänge sind kaum zu unterscheiden. Der Modul ist bei dem System mit Ruß im Austausch kleiner als bei dem mit 90 phr Silika und der Marching Modul ist weniger stark ausgeprägt. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften scheint das Komposit mit den 5 Vol.-% an Graphenen vielversprechend zu sein, die Zug-Dehnungskurven sind denen der

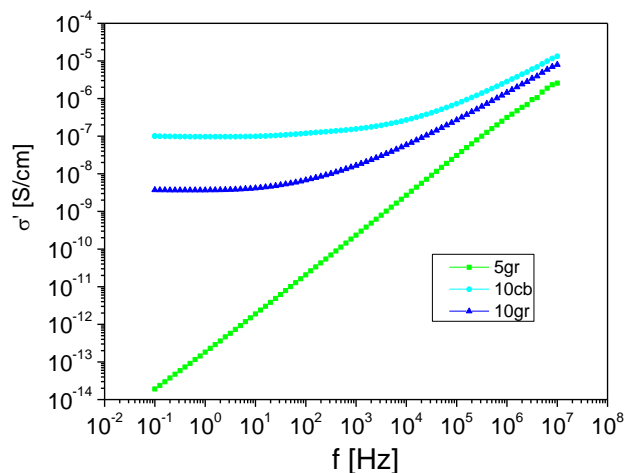


Abbildung 37: Darstellung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Frequenz für Graphen- und Rußproben, die Silika und aromatischen Öl (WM 450) enthalten

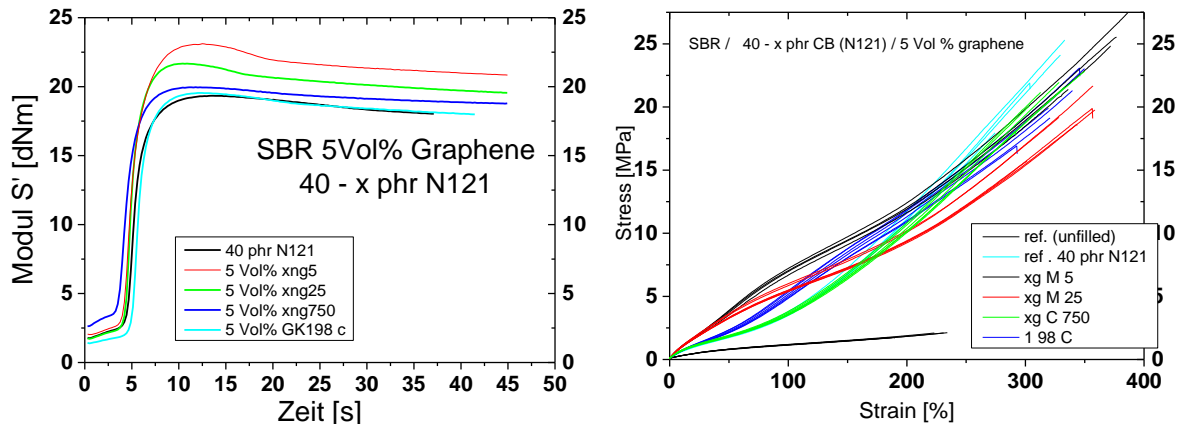


Abbildung 38: Ruß-Graphen-Hybridssysteme: Basis ist LSBR-Ruß-Komposit (40 phr N121) Austausch Ruß gegen GnPs und spez. Graphit (5 Vol. %), 40 phr Füllstoffgehalt konstant gehalten. Vulkanometrie (links), Zug-Dehnungsmessungen (rechts)

10 Vol.-%-Probe ähnlich. Eventuell ist die Dispersion / Homogenität der Proben mit 10 Vol. % Graphenen ungenügend (Auffächern der Zug-Dehnungskurven) bzw. der stark beschleunigende Effekt beeinflusst die Vulkanisation (Abbildung 36 rechts), so dass das Füllstoffnetzwerk nicht optimal aufgebaut wird. Die Leitfähigkeit (Abbildung 37) kann mit Graphenen erst bei 10 Vol.-% Füllgrad positiv beeinflusst werden, diese liegt aber unter der mit dem 10 Vol. % Rußanteil.

9.5.3.4 Hybrid: Austausch Ruß gegen Graphen

In Abbildung 38 sind die Vulkanometer- wie auch die Zug-Dehnungsmessungen für Hybrid-LSBR-Elastomere dargestellt. Hierbei wurde von einem Füllstoffgehalt von 40 phr Ruß (N121) ausgegangen und dann entsprechend so viel GnPs bzw. Spezialgraphit ausgetauscht damit im Elastomer insgesamt 40 phr Füllstoff Anteil mit der Bedingung 5 %-Volumenbruch im Elastomer an Graphene. An der Vulkanometerkurve ist zu sehen, dass die Flokkulation für die Hybridssysteme mit den GnPs, besonders

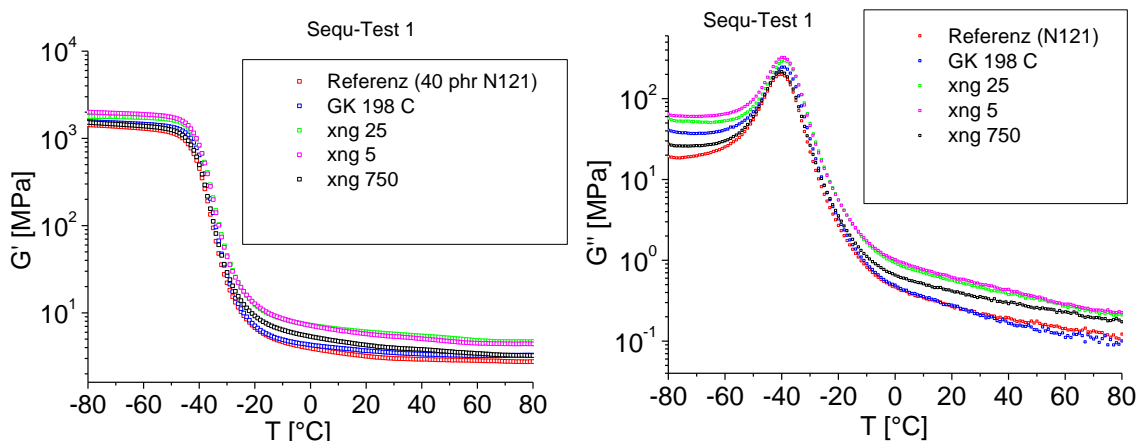


Abbildung 39 Ruß-Graphen-Hybridssysteme: Basis ist LSBR-Ruß-Komposit (40 phr N121) Austausch Ruß gegen GnPs und spez. Graphit (5 Vol. %), 40 phr Füllstoffgehalt konstant gehalten. DMA: Speichermodul (links), Verlustmodul (rechts)

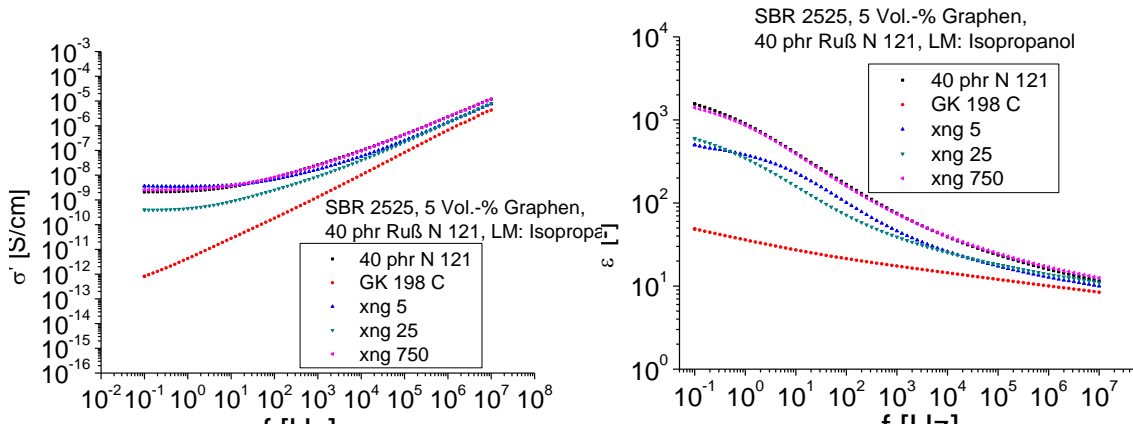


Abbildung 41: Ruß-Graphen-Hybridssysteme: Basis ist das LSBR-Ruß-Komposit (40 phr N121) Austausch Ruß gegen GnPs und spez. Graphit (5 Vol. %), 40 phr Füllstoffgehalt konstant gehalten. Realteil der Leitfähigkeit (links) und der Permittivität (rechts) als Funktion der Frequenz

für den C-750 Typ, gefolgt vom M-5 und M-25, ausgeprägt ist, gefolgt vom reinen Ruß-system und zuletzt vom spez. Graphit. Das gleiche Ranging ist auch für die Inkubationszeit zu sehen. Das Drehmoment nach eintreten der Vernetzungsreaktion ist dann für die M-Typen am größten: Es ist ein ausgeprägte Maximum für den 5-er, gefolgt von dem 25-er zu sehen. Beide Systeme haben ebenfalls in den Zug-Dehnungskurven die höchsten Spannungen bei Deformationen bis ca. 200 %; hier Kreuzen sie die Kurven der xg C 750 bzw. die des Referenzrußsystems, vergleiche Abbildung 27. Es ist offensichtlich, dass durch den Austausch von Graphenen die Verstärkung für geringe bis mittlere Dehnung verbessert werden kann. In Abbildung 39 sind die DMA-Daten wiedergegeben. Zu erkennen ist, dass das Speicher- wie auch das Verlustmodul für die Hybridssysteme mit GnPs höher ist.

Die Verglasung wird kaum beeinflusst, das Maximum des Verlustmoduls verschiebt

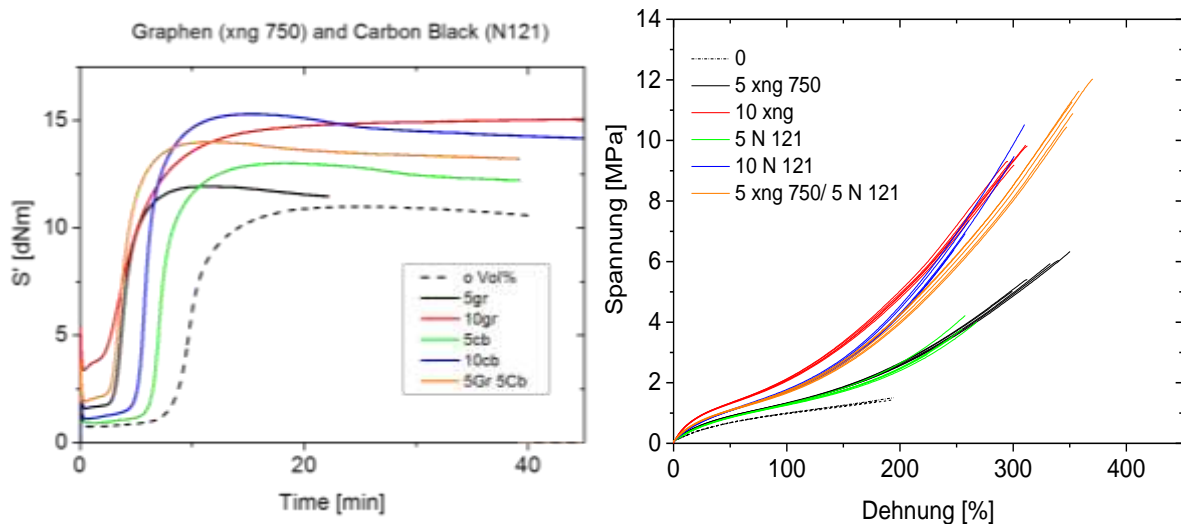


Abbildung 40 Vulkameterkurven für Graphen (xg C 750), Ruß (N 121) und Hybridssysteme (links) und dazugehörige Spannungs-Dehnungskurven (rechts).

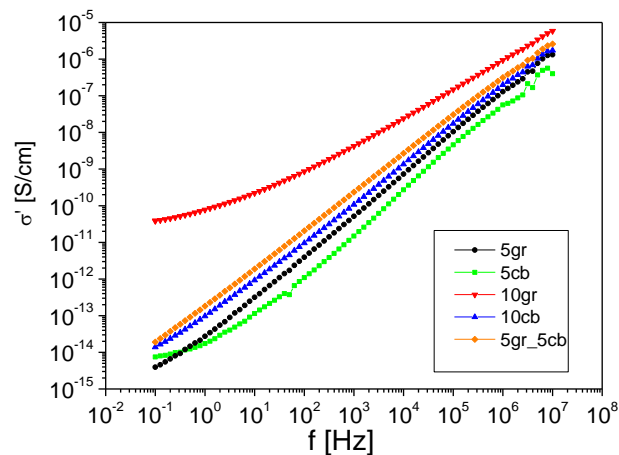


Abbildung 42 : Leitfähigkeitsuntersuchungen für Graphen (xg C 750) und Ruß N 121 basierende Systeme bei einem Füllgrad von 60 phr Silika (GR 7000)

sich nur gering. Mit 40 phr Füllstoffgehalt befinden sich das Hybridsysteme wie auch das Referenzsystem an der elektrischen Perkolationschwelle, siehe Abbildung 41.

In Abbildung 44 sind die Ergebnisse für Proben mit jeweils 5 und 10 Vol.-% Graphen (xg C 750) und CB (N121) sowie das ungefüllte System und ein Hybridsystem mit jeweils 5 Vol.-% GR und CB dargestellt. Der auf die Vulkanisierung wirkende beschleunigende Effekt ist hier für die Graphene stärker ausgeprägt als für Ruß (cb).

Die Inkubationszeit der Hybridsysteme ist mit den reinen Graphen-Systemen vergleichbar. Marching Modulus tritt nur bei dem 10 Vol.-% GR-Komposit auf. Eine Steigerung der Leitfähigkeit ist kaum erreicht worden. Das Elastomer mit 10 Vol.-% Graphen ist das einzige mit einer registrierbaren Leitfähigkeit. Mechanisch gesehen rufen alle Füllstoffvariationen eine Verstärkung im Vergleich zur reinen Mischung hervor. Die Zug-Dehnungs-Kurven für 5 bzw. 10 Vol.-% GR und CB verlaufen jeweils ähnlich: während für kleine Dehnungen die Spannung gleich ist, besitzt das Komposit mit 5 Vol.-% GR-Anteil eine deutlich höhere Bruchdehnung als das mit CB gefüllte. Die Zug-Dehnungskurve des Hybridsystems zeigt etwas geringere Spannungen im Vergleich zu den reinen GR- und CB-Kompositen, dafür ist die Bruchdehnung aber am höchsten.

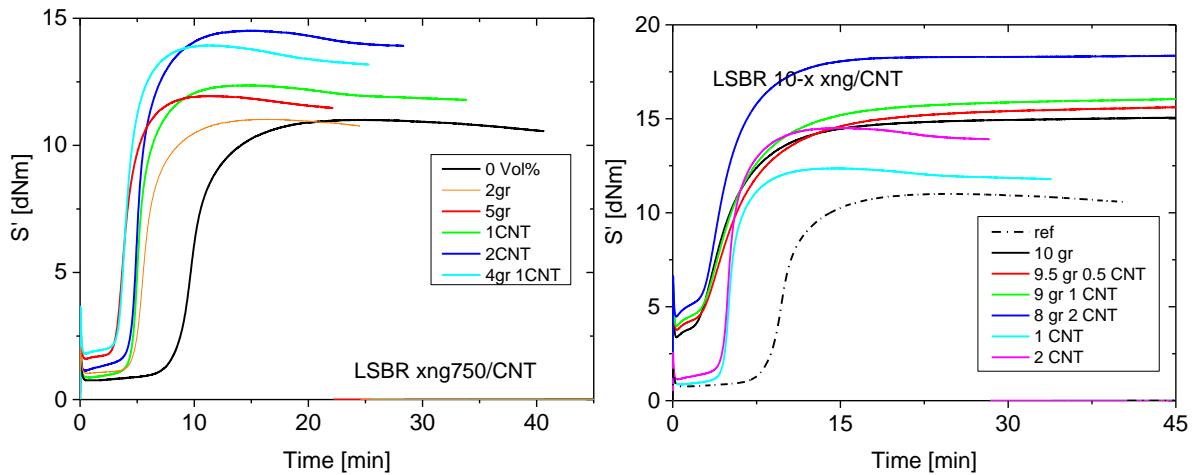


Abbildung 43 CNT-Graphen-LSBR-Hybridkomposite mit 5 Vol. % (links) bzw. 10 Vol. % Füllstoffgehalt, Vulkameterkurven

9.5.3.5 Hybridsysteme Graphen/CNT

Um Graphene mit CNTs vergleichen zu können und die synergetischen Effekte von Hybridsystemen zu untersuchen, wurden entsprechend niedrig gefüllte Komposite (maximal 5 Vol.-% Füllstoff) und höher gefüllte Systeme (10 Vol.-% Füllstoff) hergestellt. Aus den Vulkameterkurven, s. Abbildung 44 kann man erkennen, dass die Zugabe von Graphenen und CNTs einen beschleunigenden Effekt haben, ebenso die Hybridsysteme. Bei den geringer gefüllten Systemen (links) ist die Reversion deutlich ausgeprägter als für die hochgefüllten. Elastomere (rechts). Die Leitfähigkeit des 2 Vol.-% CNT-Komposits lässt sich durch die alleinige Verwendung von Graphen nicht erreichen (auch nicht mit 10 Vol.-%). Sogar das Hybridsystem mit 8 Vol. % Graphen und 2 Vol. % CNTs ist nicht so leitfähig wie das reine 2 Vol. % CNT-System. Die mechanische Verstärkung durch die CNTs scheint ebenfalls am höchsten zu sein. Bereits in den Vulkameterkurven ist zu sehen, dass die Moduln deutlich größere Werte aufweisen, auch in den Hybridsystemen. Dieser Trend lässt sich ebenfalls

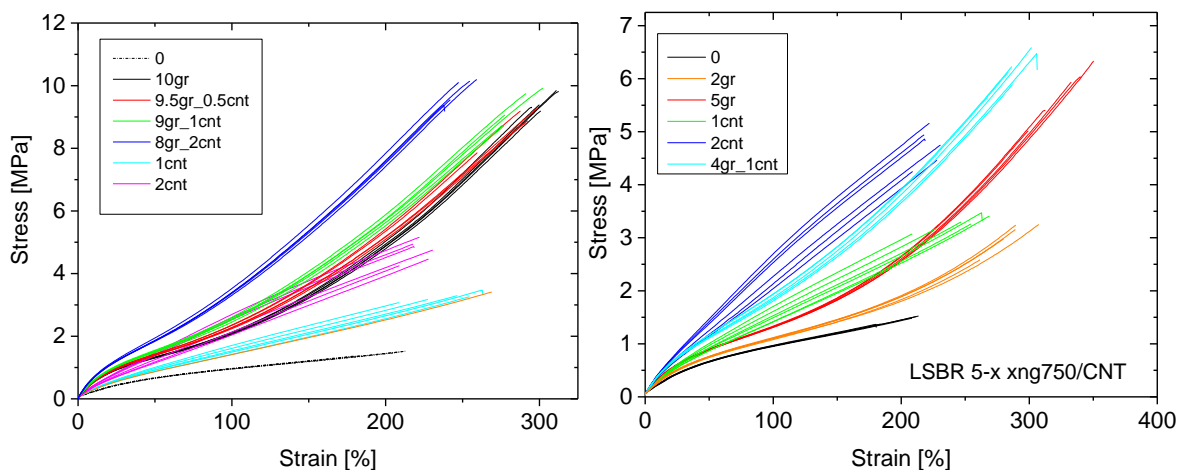


Abbildung 44: CNT-Graphen-LSBR-Hybridkomposite, Zug-Dehnungsmessungen

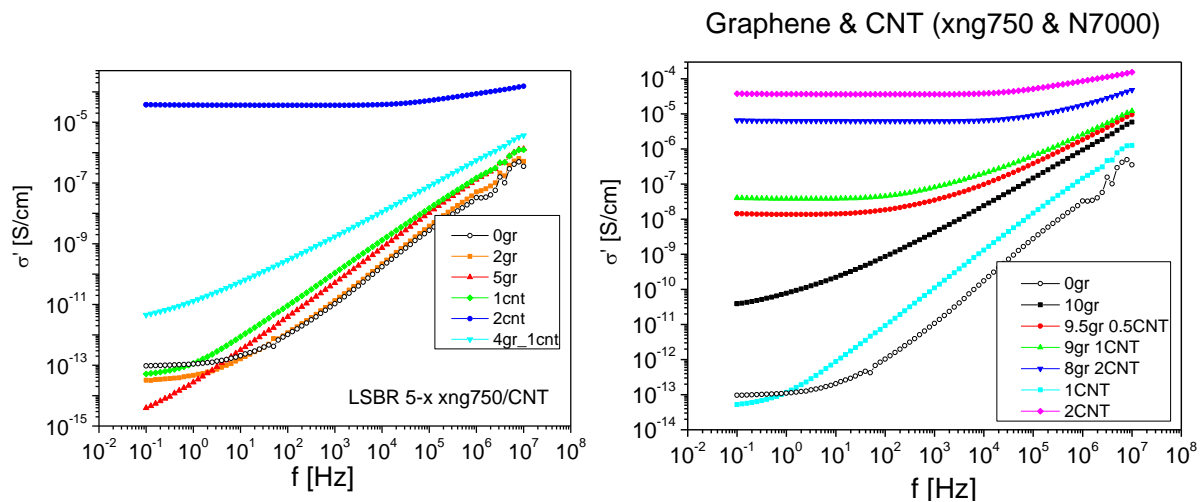


Abbildung 45 CNT-Graphen-LSBR-Hybridkomposite, Leitfähigkeit als Funktion der Frequenz

anhand der Zug-Dehnungskurven erkennen. Die reinen CNT-Systeme haben deutlich höhere Spannungen bei kleinen Dehnungen verglichen zu den reinen GR-Systemen: Die Probe mit 2 Vol.-% CNTs liegt dabei über der Probe mit 10 Vol.-% Graphen. Allerdings ist die Bruchdehnung sehr klein. In den Hybridssystemen macht sich nun ein synergetischer Effekt sichtbar: Diese weisen ein großes Spannungs- zu Dehnungsverhältnis auf und besitzen eine vielversprechende Bruchdehnung. Die Leitfähigkeit für die reinen CNT-Systeme ist größer als bei Zugabe von Graphenen, vergleiche Abbildung 45 rechts: 10 Vol. % Graphene und 8 Vol. % Graphene plus 2 Vol. % CNTs weisen geringere Leitfähigkeiten auf als das 2 Vol. % CNT-Komposit. Dies ist wohlmöglich auf die sehr hohen Scherkräfte auf Grund der durch den hohen Füllstoffanteil bedingten Viskosität zurückzuführen.

9.5.4 Gas-Permeation

Darüber hinaus wurden Permeationsmessungen durchgeführt. Hierbei wird volumetrisch der Permeationskoeffizient bestimmt. Dazu wurde eine Referenz (das ungefüllte L-SBR-Elastomer), eine Probe mit Ruß (10 Vol.-% N121) sowie eine ausgerichtete und nicht ausgerichtete Graphenprobe (10 Vol.-% xg C 750) vermessen. Dabei fällt die Steigung für das System mit den ausgerichteten Graphenen am geringsten und für die Probe mit dem Ruß am größten aus, d. h. das Gas braucht bei der ausgerichteten Probe die längste Zeit um durch das Elastomer zu strömen. Dies lässt sich ebenfalls an den ausgewerteten Permeationskoeffizienten erkennen. In Abbildung 1 a) und b) sind die Messungen für die Gaspermeation von LSBR-Kompositen wiedergegeben. Hier wird die GnPs Type xg C 750 mit der Referenz Ruß (N 121) (jeweils mit 10 Vol. % Füllgrad) und der ungefüllten Probe verglichen. Diese Untersuchungen wurden an einem volumetrischen Versuchsaufbau am DIK durchgeführt. Als Gas wurde Stickstoff verwendet. Der Druck vor der LSBR-Komposit-Membran betrug 5 bar, der Umgebungsdruck (Druck hinter der Membran) 1,03 bar und die Temperatur betrug 60 °C. In Abbildung 46 (links) ist der gemessene Gasvolumenstrom über der Zeit aufgetragen. Zu sehen ist der Bereich in dem die Elastomerprobe im Gleichgewicht vom Gas durchflutet (Diffusion) ist und sich ein konstanter Volumenstrom eingestellt hat. Aus der Steigung und der Kenntnis der Probengeometrie lässt sich der sogenannte Permeationskoeffizient berechnen, siehe Abbildung 46 (rechts). Wie zu sehen ist, wird die Gasdurchlässigkeit durch den Einsatz von GnPs deutlich herabgesetzt und eine Ausrichtung begünstigt dies noch weiter. In Abbildung 47 sind Permeationskoeffizienten von Elastomerkompositen, gemessen mit Luft bei $T = 70^\circ\text{C}$ und einem Druck von 4 bar, wiedergegeben. Die Indizes o (orientiert) und t (Turm) stehen für spezielle Vorgehensweisen beim Vulkanisieren um die

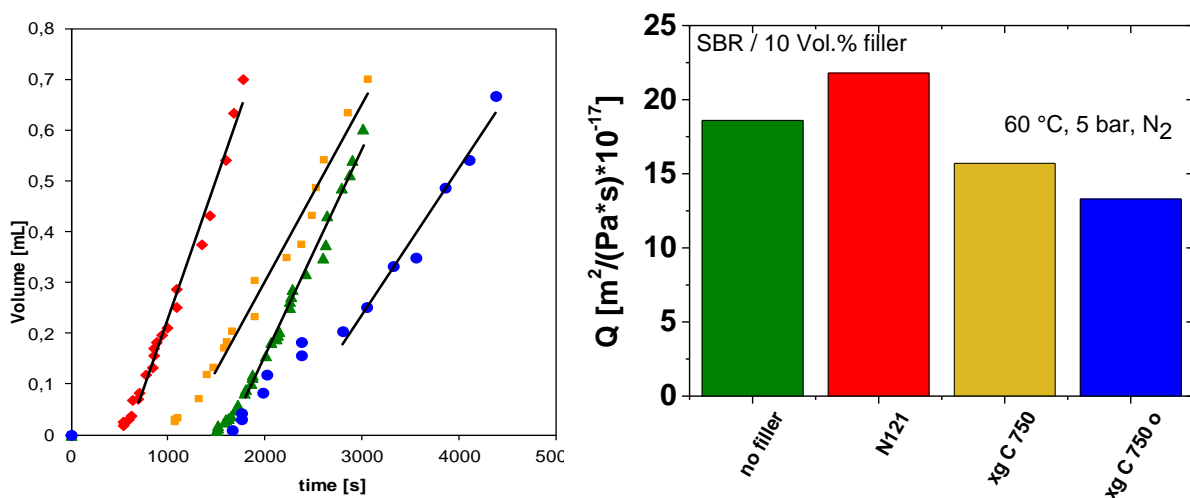


Abbildung 46: Gaspermeationsmessung: gemessener Gasvolumenstrom als Funktion der Zeit (links). Gaspermeationskoeffizient für LSBR-Komposite: Referenz (ungefüllt), Ruß (N121) und Graphene (xg C 750), isotrop und anisotrop (orientiert) (rechts)

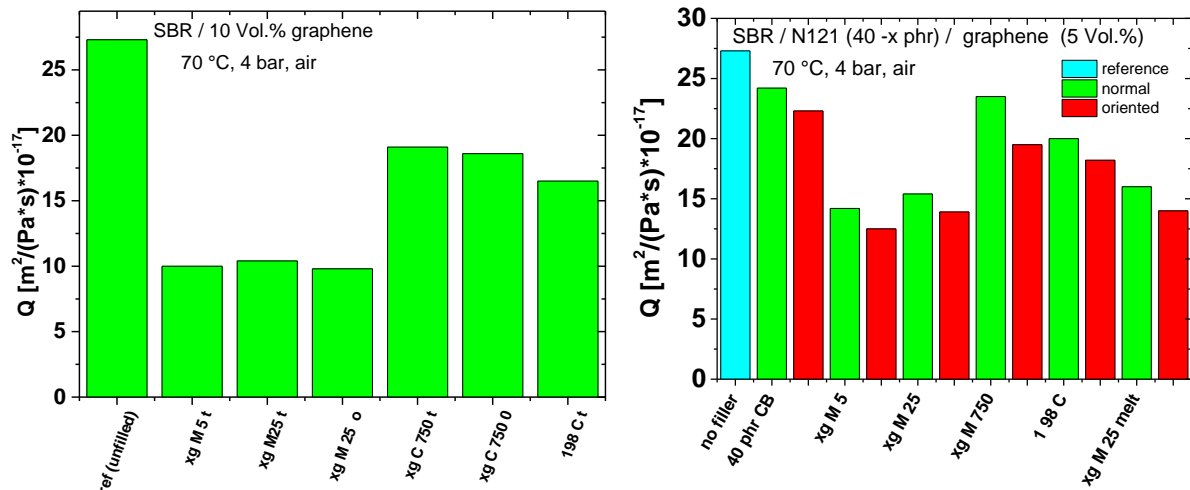


Abbildung 47: Permeationskoeffizienten für SBR-Komposite. Links: Vergleich von Graphenen mit Ruß und Spezialgraphiten (10 Vol. %). Rechts: Austausch von Ruß gegen Graphene und Spezialgraphit (40 phr Füllstoff festgehalten, 5 Vol. % ausgetauscht)

Graphene in der Elastomermatrix durch Dehnungs- bzw. Scherströmung auszurichten. Links sind Graphene mit Graphit sowie mit einer ungefüllten Probe vergleichen. Wie zu erkennen ist, haben die Graphene mit dem größten Ausgangsdurchmesser (xg M 5 und 25, mit 5 bzw. 25 μm) die kleinsten Koeffizienten und somit die besseren Barriereigenschaften. Rechts sind die Ergebnisse von Hybridsystemen zu sehen. Ausgegangen von einem SBR-Rußkomposit mit 40 phr N 121 Füllstoffgehalt (konstant gehalten) wurde die entsprechende Menge gegen 5 Vol. % Graphit bzw. GnPs ausgetauscht. Eine Abnahme des Permeationskoeffizienten ist bei allen Systemen, bei denen substituiert wurde, festzustellen. Dies ist vor allem bei den ausgerichteten Proben zu erkennen.

9.5.5 Mikromechanische Materialparameter

Des Weiteren wurden an den 10 Vol. % Graphen und Carbon Black (CB)-Systemen Multihysterese-Zugversuche in Kombination mit Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Die Daten des Multihysterese-Versuchs wurden mit dem dynamischen Flokkulationsmodell (DFM) angepasst (siehe Kapitel 6). Anhand der Messkurven in Abbildung 48 ist zu erkennen, dass die ausgerichtete und die nicht ausgerichtete Graphen-Probe vergleichbare mechanische Eigenschaften, aber deutlich stärkere Hysterese im Vergleich zu den CB-Proben aufweisen. Hieraus lässt sich bereits erkennen, dass ein Füllstoffgehalt von 10 Vol. % CB nicht ausreicht, um ein Füllstoff-Netzwerk zu erzielen. Dies ist ebenfalls anhand der Fitparameter aus dem DFM zu erkennen (Tabelle 6): Die Zugfestigkeit der Füller-Füllerbindungen, s_{cl} , die von der Verstärkung durch beschädigte Bindungen (damaged bonds) herrührt, ist im Vergleich zu den mit Ruß gefüllten Proben hoch. Dies kann ebenfalls für den effektiven Füllstoffvolumenbruch ϕ_{eff} (Volumenbruch des Füllstoffs sowie gebundenes Poly-

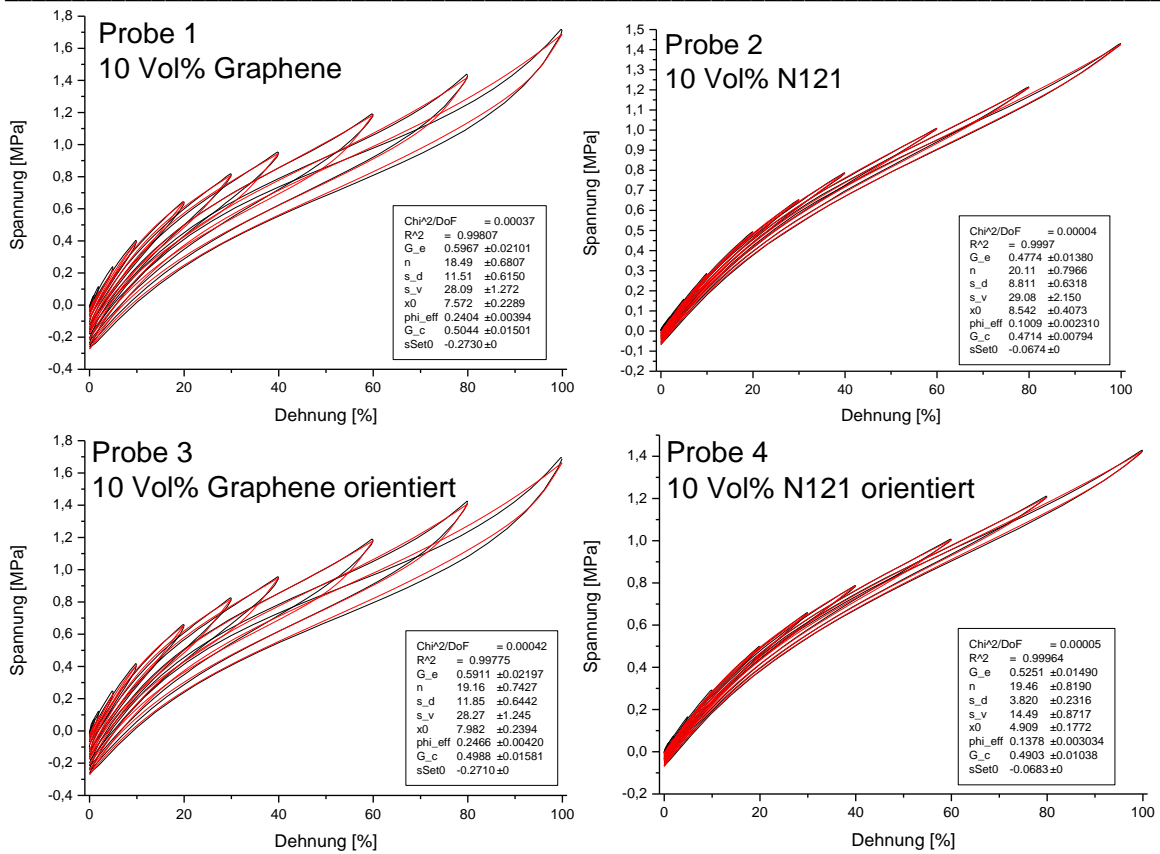


Abbildung 48: Multihystereseffits für Graphen (xg C 750) und Ruß N 121 basierende Systeme

mer) erkannt werden. Dieser strukturbedingte Effekt wird durch die extrem große Oberfläche des Graphens hervorgerufen, es wird mehr Polymer angelagert und ein Netzwerk mit hoher Struktur wird aufgebaut. Gefüllte Elastomere weisen nach vollständiger Rücknahme der Deformation aufgrund ihres Setzverhaltens Restspannungen auf, die im Materialmodell durch den Beitrag s_{set} berücksichtigt werden. Der Wert für die Setzspannung des Graphen-Systems ist vergleichsweise hoch.

Während der Hysterese-Messung wurde simultan die Gleichstromleitfähigkeit gemessen. In Abbildung 49 sind die Ergebnisse für die ausgerichteten und nicht ausgerichteten Graphenkomposite wiedergegeben. Hier zeigen sich im Gegensatz zum

Tabelle 6: Parameter der DFM-Fits aus Abb. 48 für LSBR- mit 10 Vol. % Graphen (xg C 750) bzw. Ruß (N121)

Parameter	G _e [MPa]	G _c [MPa]	n _e /T _e []	s _d [MPa]	s _v [MPa]	x ₀ [-]	ϕ _{eff} [-]	s _{set} [MPa]
10Vol.% Füllatoff								
Graphene xg C 750	0,597	0,504	18,5	11,5	28,1	7,57	0,240	-0,273
xg C 750 orientiert	0,591	0,499	19,2	11,9	28,3	7,98	0,247	-0,271
Ruß N121	0,477	0,471	20,1	8,8	29,1	8,54	0,101	-0,067

mechanischen Verhalten deutliche Effekte durch die Ausrichtung. Es ist zu erkennen, dass die Leitfähigkeit (parallel zur Ausrichtung), für die ausgerichtete Probe größer ist (geringerer Widerstand). Der Wert der Leitfähigkeit schwankt für das nicht ausgerichtete Graphenkomposit stärker (bei größerem Widerstand). Ferner ist die Hysteresekurve für das ausgerichtete System deutlich ausgeprägter. Speziell bei den höchsten Deformationswerten (der Hysteresezyklus mit 100 %) steigt das Leitfähigkeitsmaximum. Dies impliziert, dass durch die Ausrichtung die Graphenschichten einen besseren Kontakt zu einander bekommen und durch die mechanische Beanspruchung die Mobilität verbessert wird und dadurch ein zusätzlich verbesserter Kontakt erzielt wird.

In Abbildung 50 sind die Multihysterese-messungen sowie die entsprechenden Fits für die SBR-Ruß-Graphen-Hybridelastomere aus 0 wiedergegeben. Die Proben basieren auf 40 phr Ruß N121 (Referenzmischung) in SBR. Der Füllgrad von 40 phr wurde festgehalten und Ruß gegen Graphene ausgetauscht, jeweils 5 Vol. % eines Typs (C 750, M 5, M 25, 1 98 C). Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der Parameterauswertung. Die Setzspannung s_{set} ist bei den kombinierten Ruß N 121/Graphen-Typen recht groß. Zudem kann für die Zugfestigkeit der originären und geschädigten Clusterbindungen, s_v und s_d , bei der mit Graphen xg M 25 gefüllten Probe ein vergleichsweise hoher Wert festgestellt werden, gefolgt von der xg M 5 Probe. Bemer-

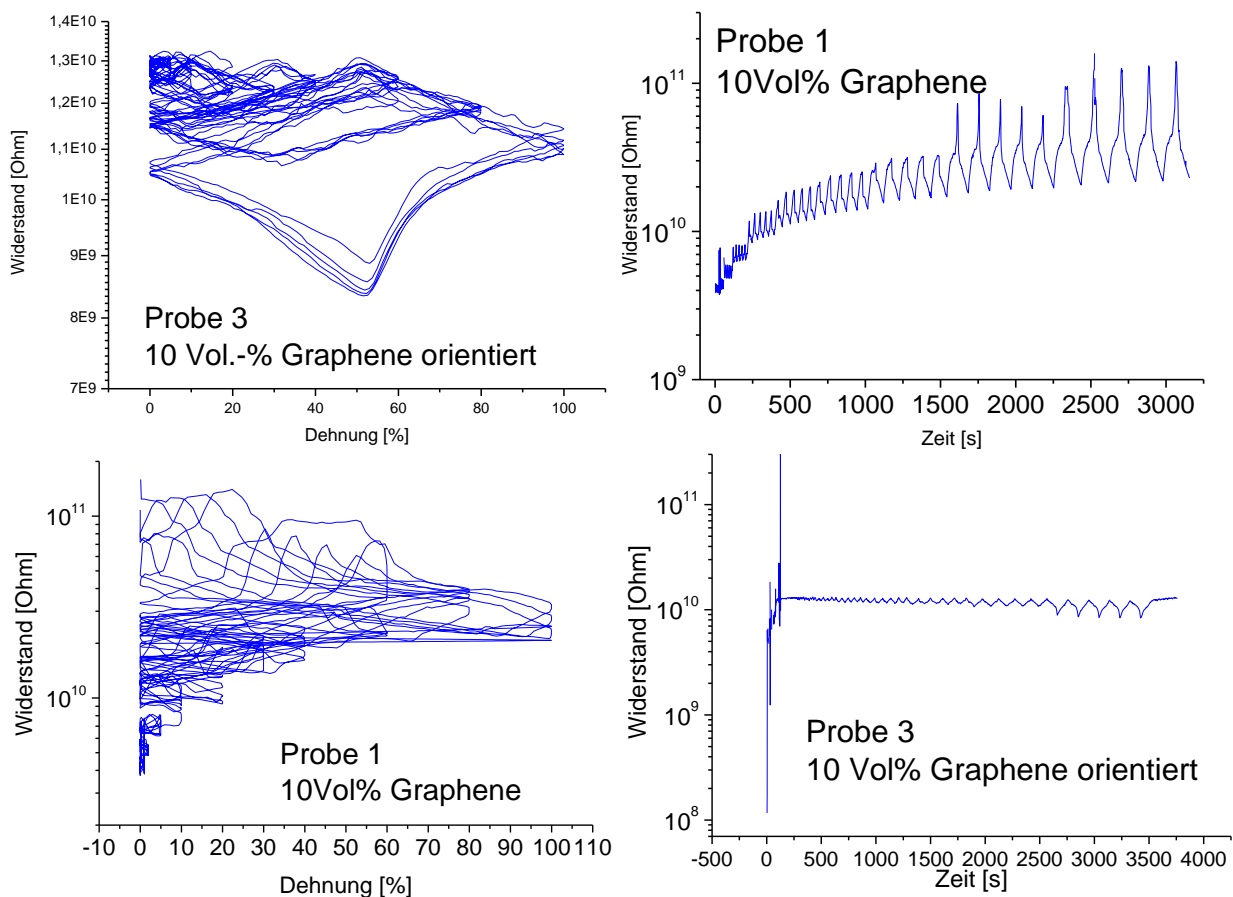


Abbildung 49 : Leitfähigkeitswerte unter mechanischer Belastung für die ausgerichtete (unten) und die nicht ausgerichtete Probe (oben) mit 10 Vol. %- Graphen (xg C 750)

kenswert ist auch die mittleren Clustergröße x_0 der xg M 25 Probe, die etwa 3-Mal so groß wie die der xg C 750 Probe ist. In Bezug auf die Multihysterese Ergebnisse der Proben, bei denen der Ruß N 121 gegen 5 Vol. % UF 1 98 C, xg M 25 bzw. xg M 5 ersetzt wurde, kann man feststellen, dass sie hinsichtlich ihrer maximalen Spannung von ca. 3 MPa bei 80 % Dehnung vergleichbar sind (Abbildung 50). Im Unterschied dazu weist die xg C 750 Probe eine Spannung von nur 2 MPa bei 80 % Dehnung auf.

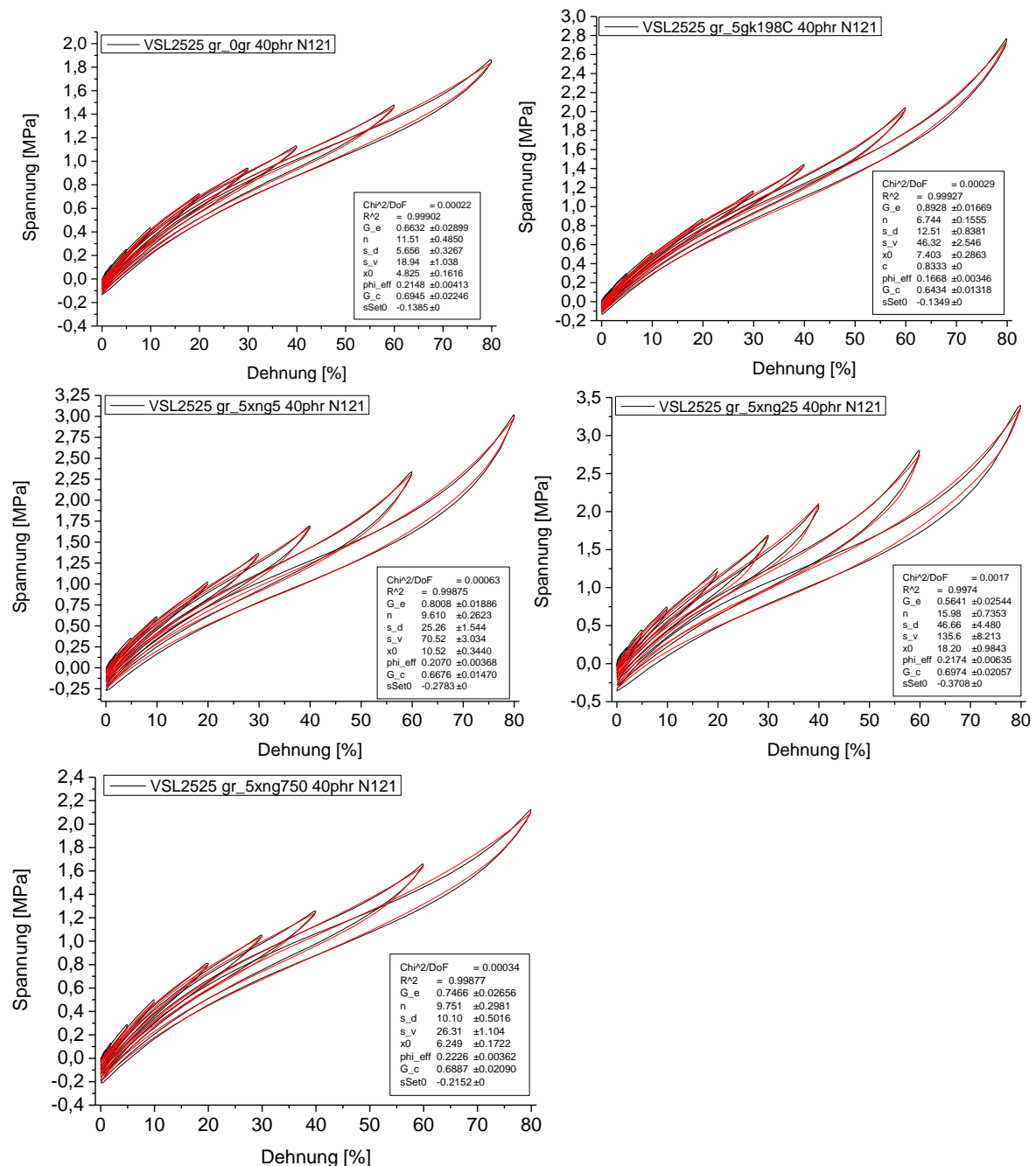


Abbildung 50: Multihysterese-messungen und-Fits von LSBR-Ruß-Graphen-Hybridsystemen (Ruß: N 121, spez. Graphit: UF 1 98 C, GnPs: xg M 5 und 25 sowie xg C 750) jeweils mit 40 phr Füllstoffgehalt, Ruß gegen 5 Vol. % Graphene ausgetauscht.

Tabelle 7: Parameter der DFM-Fits aus Abb. 50 für LSBR-CB-Graphen-Hybridssysteme, 40 phr Füllstoffgehalt, 5 Vol. % Graphene gegen CB ausgetauscht.

	G_e [MPa]	G_c [MPa]	n_e/T_e [-]	s_d [MPa]	s_v [MPa]	x_0 [-]	ϕ_{eff} [-]	s_{set} [MPa]
40 phr N121	0,663	0,695	11,5	5,7	18,9	4,8	0,217	-0,139
+ UF 198 C	0,893	0,643	6,7	12,5	46,3	7,4	0,167	-0,135
+ xg C 750	0,747	0,689	9,8	10,1	26,3	6,2	0,223	-0,215
+ xg M 25	0,564	0,697	16,0	46,7	135,6	18,2	0,217	-0,371
+xg M 5	0,800	0,668	9,6	25,3	70,5	10,5	0,215	-0,278
Fehler durch Probenschwankung [%]	8	7	9	12	18	10	10	26

9.6 NBR-Komposite

Als drittes Polymer für die Graphene-Nanokomposite wurde Nitrilbutadienkautschuk, NBR, verwendet. Der Hauptteil der Ergebnisse stammt von Kompositen mit Perbunan N 3945, charakterisiert durch die eingestellte Mooneyviskosität von 45 und einem Nitrilgehalt von 39 Gewichts-%. Dieser Kautschuk ist deutlich polarer als NR und SBR. Des Weiteren wurde ein polarer Weichmacher, hier DOP, eingesetzt. Hiermit wurde der Füllstoff vor dem Einmischen vordispersiert (Batchverfahren).

9.6.1 Vergleich von Ruß und Graphenen

Die unterschiedlichen Graphene, Spezialgraphite, expandierte Graphite und GnPs wurden mit unterschiedlichen Rußen verglichen. Darunter drei standard Furnanceruße, N 550, N 339 und N121 sowie ein Hochleitfähigkeitsruß, Printex EX 2, der sich durch seine kleinen Primärpartikel und dadurch mit einer extrem hohen Oberfläche auszeichnet.

9.6.1.1 Vulkametrie

In Abbildung 51 sind die Vulkameterkurven von NBR-Kompositen mit Graphenen und CB verglichen. Zu sehen sind Konzentrationsreihen mit CB N 339 und GnPs XG M 5. Beide Füllstoffe zeigen Flokkulationseffekte während der Inkubationszeit bevor die Vernetzung beginnt. Dieser Aufbau des Füllstoffnetzwerkes wird durch eine gewisse Mobilität der Füllstoffpartikel bei hohen Temperaturen begünstigt. Die Flokkulation wird durch die osmotische "Depletion Force" zwischen Partikeln induziert ([44], [45]). Mit zunehmendem Füllstoffgehalt wird die Flokkulation starker ausgeprägt. Die Werte für das Drehmoment vor Einsetzen der Vernetzung sind größer für das Graphensystem. Dies deutet auf eine stärkere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung hin. Die Inkubationszeit wird für beide Füllstoffe mit steigendem Volumengehalt klei-

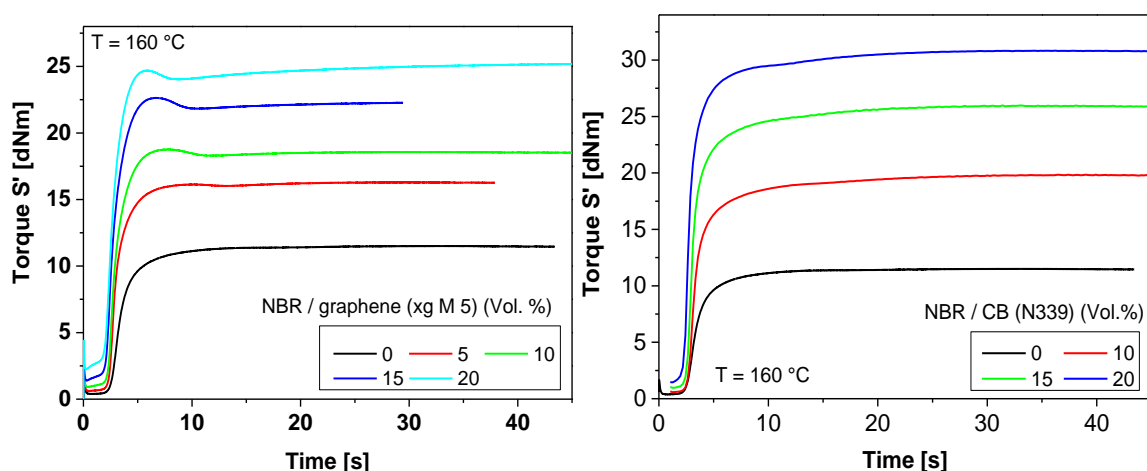


Abbildung 51: Vulkametrie an NBR-Kompositen: Vergleich von Ruß und Graphenen mit variiertem Füllstoffgehalt. (N339 und xg M 5)

ner, für die Graphensysteme ist sie kürzer als für die Ruße. Der Finalwert für das Drehmoment ist für die Rußsysteme größer. Der größte erkennbare Unterschied zwischen den beiden Füllstoffen ist der Overshoot, der bei den Graphensystemen zu höheren Füllstoffkonzentrationen immer ausgeprägter wird. Dieser ist ebenfalls für die LSBR- wie auch NBR-Systeme zu beobachten. Dieser Overshoot ist durch eine Schubspannungsinduzierte Orientierung wie auch Exfolierung der Graphene bzw. GnPs zu erklären: Mit steigendem Füllgrad wie auch Vernetzungsgrad steigt die Spannung in dem Elastomer. Die Messung wird mit verhältnismäßig hohen Deformationen durchgeführt, ungefähr 6 %, was meist schon im Payne-Effekt liegt.

9.6.1.2 Dynamisch-Mechanische Analyse

In Abbildung 52 ist das komplexe Schubmodul und der Verlustfaktor $\tan \delta$ für NBR-Kompositereihen mit variiertem Füllstoffvolumenbruch für Graphene (XG M 5) und Ruß (N339) wiedergegeben. Wie es bereits bei den Vulkameterkurven wie auch für die anderen Polymermatrices zu beobachten ist, besitzen Graphene eine größere Verstärkung als Ruße. Dies wird auf die größere Oberfläche und vor allem auf die höhere Aktivität zurückzuführen sein. Im Thermal- wie auch im Glasbereich sind die Werte für G^* und $\tan \delta$ generell größer für die Graphenproben als für die mit Ruß. Die Kurven zeigen einen deutlichen Unterschied für den Einfluss auf die Glasübergangstemperatur. Bei beiden Füllstofftypen wird das Maximum von $\tan \delta$ reduziert. Für die Proben mit Graphenen wird das Maximum zu kleineren Temperaturen verschoben, mit Ruß bleibt es mehr oder weniger an der gleichen Stelle.

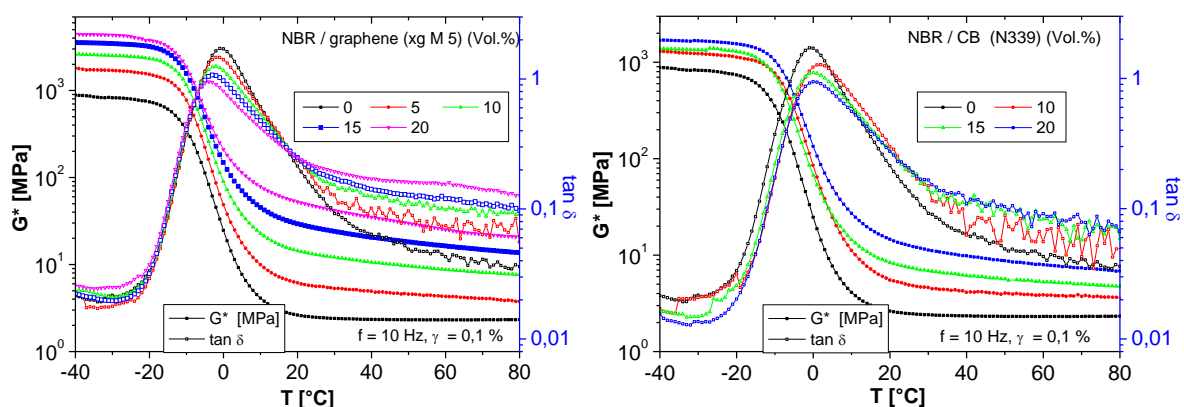


Abbildung 52: Dynamisch-mechanische Analyse von NBR-Graphene und NBR-Ruß-Kompositen mit steigendem Füllstoffgehalt. Dargestellt ist das komplexe Schermodul G^* und der Verlustfaktor $\tan \delta$ als Funktion der Temperatur, gemessen bei $f = 1$ Hz und $\gamma = 0,1\%$ Deformation.

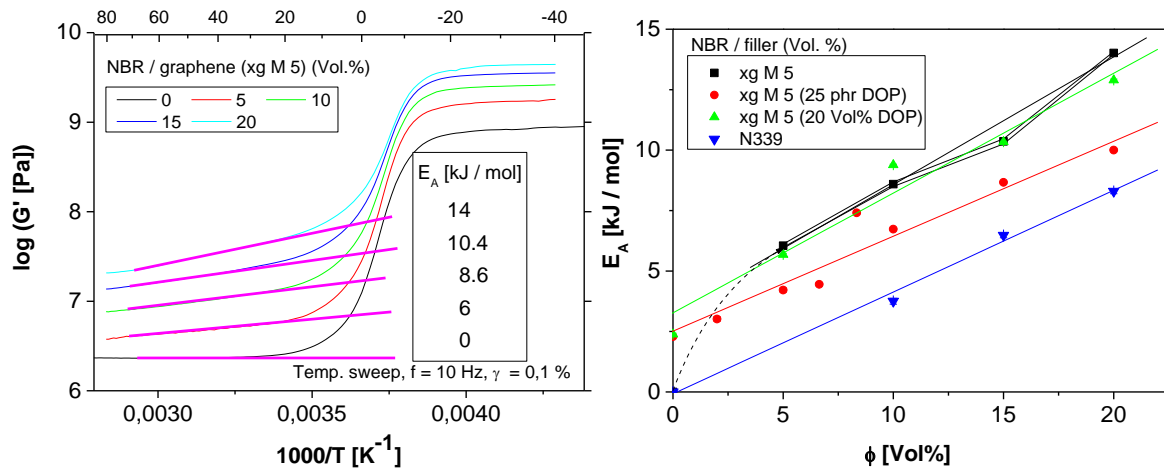


Abbildung 53: Auswertung der Aktivierungsenergie E_A des Füllstoffnetzwerkes nach Arrhenius. Links: Arrhenius-Plot für NBR-Graphenkomposite (xg M 5) mit steigendem Füllstoffgehalt. Rechts: Vergleich der Aktivierungsenergie als Funktion der Füllstoffvolumenbruchs ϕ für unterschiedliche NBR-Systeme, Vergleich von CB (N339) mit Graphen sowie der Einfluss von Weichmacher (DOP).

Im thermischen Bereich über der Glasübergangstemperatur ist ein Arrhenius-artiger Aktivierungsprozess zu beobachten. Durch das Auftragen des Logarithmus des Speichermoduls, $\log G'$, als Funktion der inversen Temperatur (Abbildung 53 links) kann dieser Prozess durch

$$G' \propto \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (16)$$

charakterisiert werden. Hierbei ist E_A die Aktivierungsenergie. Diese ausgewertete Energie kann mit der thermischen Aktivierung von Füllstoff-Füllstoffbindungen in Verbindung gebracht werden. Diese Bindungen bestehen aus Glas-ähnlichen Polymerbrücken zwischen zwei benachbarten Füllstoffpartikeln. [44], [16], [46]. In Abbildung 53 rechts sind die ausgewerteten Aktivierungsenergien für vier Konzentrationsreihen von Füllstoffen, Graphenen (xg M 5) und CB (N339) sowie der Einfluss von Weichmachern (DOP), zu sehen. Allgemein lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Füllstoffvolumenbruch erkennen, $E_a \propto \phi$, durchgezogene Linien. Vergleicht man die Proben ohne Weichmacher, so ist zu erkennen, dass die Aktivierungsenergien für die Graphene größer sind als die der CB-Proben. Des Weiteren sticht hervor, dass der lineare Fit nicht durch den Ursprung geht, angedeutet durch die gepunktete Linie. Die ungefüllte Probe zeigt keine Aktivierungsenergie. Dabei ist zu bemerken, dass ein ideales ungefülltes Elastomer aufgrund der Entropieelastizität eher eine negative Aktivierungsenergie aufweist. Ein Anstieg des Moduls zu höheren Temperaturen wird tatsächlich für Temperaturen größer als $T > 80^\circ \text{C}$ beobachtet. Dies wurde ebenfalls für gefüllte Polymere gefunden, [46]. Dabei werden die Füllstoffbindungen so weich, dass der Beitrag der

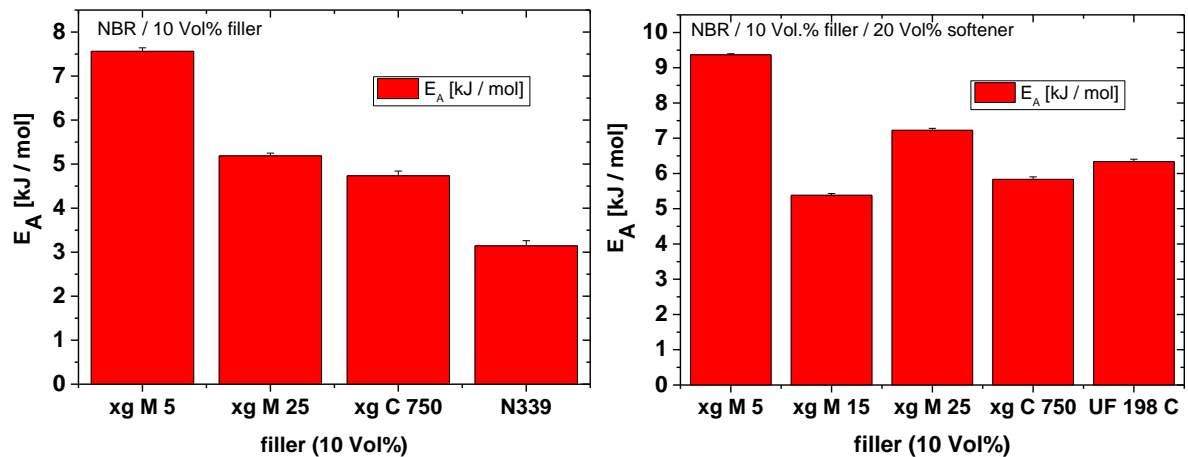


Abbildung 54 Vergleich der Aktivierungsenergien von unterschiedlichen Füllstoffen: Graphene (GnPs und spez. Graphiten) und Ruß mit einem Füllstoffvolumenbruch von 10 Vol. % ohne (links) und mit (links) Weichmacher (20 Vol.% DOP).

“aufweichenden / tauenden” Bindungen zur Aktivierungsenergie kleiner ist, als der aus der Entropieelastizität. Die Aktivierungsenergien der NBR-Graphenkomposite mit Weichmacher (DOP) sind ebenfalls in Abbildung 53 rechts zu sehen. Die Referenz für beide Graphen-Konzentrationsreihen war ein NBR-Elastomer mit 20 Vol. % Weichmacher, was ungefähr 25 phr entspricht. Bei einer Reihe wurde der Volumenbruch an DOP konstant bei 20 Vol. % gehalten (grüne Symbole), wodurch bei variierendem Füllstoffgehalt das Verhältnis von Polymer zu Weichmacher variiert. Bei der zweiten Reihe wurde das Gewichtsverhältnis von Weichmacher zu Polymer konstant bei 25 phr fixiert (rote Symbole). Die Referenz ohne Füllstoff weist eine positive Aktivierungsenergie auf. Diese ist auf die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Weichmachers zurückzuführen. Durch die erhöhte Mobilität der Polymerketten können Verhakungen im Polymernetzwerk wandern und so die Spannungen abbauen. Es ist zu beobachten, dass durch den Einsatz von Weichmachern die Aktivierungsenergie der Graphene-Nanokomposite in allen Fällen kleiner ist. Dies ist ein Hinweis dafür, dass durch die Anwesenheit von Weichmachern die thermische Aktivierung von Füllstoff-Füllstoff-Bindungen (verglasten Polymerbrücken) reduziert wird. In Abbildung 54 sind die Aktivierungsenergien für NBR-Komposite mit unterschiedlichen Füllstoffen mit jeweils 10 Vol. % Füllstoffvolumenbruch jeweils ohne (links) und mit (rechts) 20 Vol. % Weichmacher (DOP) wieder gegeben. Es ist zu erkennen, dass die Graphene deutlich höhere Aktivierungsenergien des Füllstoffnetzwerkes in der Polymermatrix aufweisen als CB. Die höchsten Energien werden für die Type XG M 5 in der NBR-Matrix mit und ohne Weichmacher gefunden. Vergleicht man dieses Ranking mit den Ergebnissen der statischen Gasadsorptionsmessung (Tabelle 4), so ist keine Korrelation zu erkennen. Der Unterschied zwischen den Adsorptionsisothermen gemessen mit Stickstoff und mit Butyl gibt einen Hinweis darauf, dass die auf der Oberfläche charakterisierte Aktivität vom Typ des Gases abhängt, d. h. die physikalische Wechselwirkung wie auch die Größe und ebenso vom

Polymer. Offensichtlich ist die Standard BET-Oberfläche kein geeigneter Parameter der Füllstoffmorphologie um das Verstärkungspotential von auf Graphit basierenden Nanofüllstoffen wie CNTs und Graphenen zu beschreiben. Für Ruße im Vergleich untereinander mag dies eher gelten, da dort die Oberfläche mit der Aktivität korreliert. Dies liegt an dem vergleichbaren Aufbau. Im Allgemeinen hat es allerdings den Anschein, dass die Verstärkung eher durch die Form, wie zum Beispiel das Aspektverhältnis und vor allem die Anzahl der aktiven Plätze an der Oberfläche eine wichtige Rolle spielen um die mechanisch-dynamischen Eigenschaften der Elastomerkomposite zu verstehen.

9.6.1.3 Zug-Dehnungsversuche

In Abbildung 55 werden die mechanischen Eigenschaften von Rußen mit Graphenen (GnPs von XG-Science) als Füllstoffe in NBR-Kompositen in Form von Zug-Dehnungsmessungen, verglichen. Auf der linken Seite sind die Spannungswerte als Funktion der Deformation von Systemen mit drei Standard Corax Rußen (N) und einem speziellen Hochleitfähigkeitsruß (Printex EX 2) dem mit Graphen (XG M 5) gegenübergestellt. Prinzipiell zeigen alle Ruße das gleiche Verstärkungsmuster: Die Spannungskurve ist in zwei Teile, die sich durch eine unterschiedliche Steigung auszeichnen, aufgeteilt. Im ersten Teilabschnitt mit der geringeren Steigung findet ein sukzessives aufbrechen des Füllstoffnetzwerkes statt. Im zweiten Teil (Upturn) mit der größeren Steigung kommt ein zusätzlicher Effekt zum Tragen: das durch den auf der Rußoberfläche teilweise absorbierte Polymer fängt früher an nichtlinear zu reagieren. Neben den Vernetzungspunkten werden durch die absorptionsstellen Polymerverhakungen eingefangen wodurch die Verhakungsdichte steigt. Die drei Standard Ruße liegen bei den Spannungswerten bis 200 % Deformation aufeinander. Zu größeren Deformationen ist der Upturn für den größeren Ruß (N550) schwächer ausgeprägt. Dagegen sind die Kurven für den mittleren und den feineren Ruß (N339 und N121) fast gleich, besitzen sogar die gleiche Bruchdehnung. Dies kann obwohl unterschiedlichen Größe der Primärpartikel vorliegt auf die morphologischen

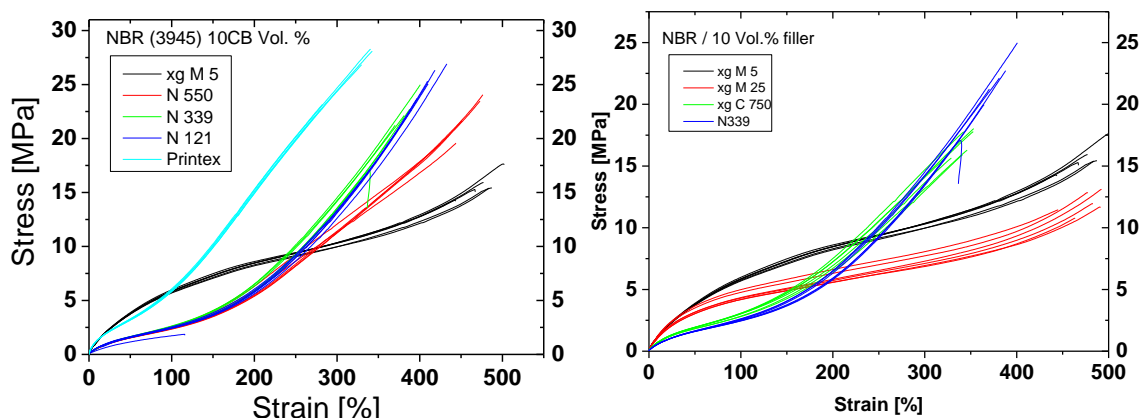


Abbildung 55: Zug-Dehnungsmessungen an NBR-Kompositen: Spannung als Funktion der Deformation. Vergleich von Graphen (XG M 5) mit unterschiedlichen Rußsorten (links) und Vergleich von unterschiedlichen Graphentypen von XG-Science mit Ruß N339 (rechts)

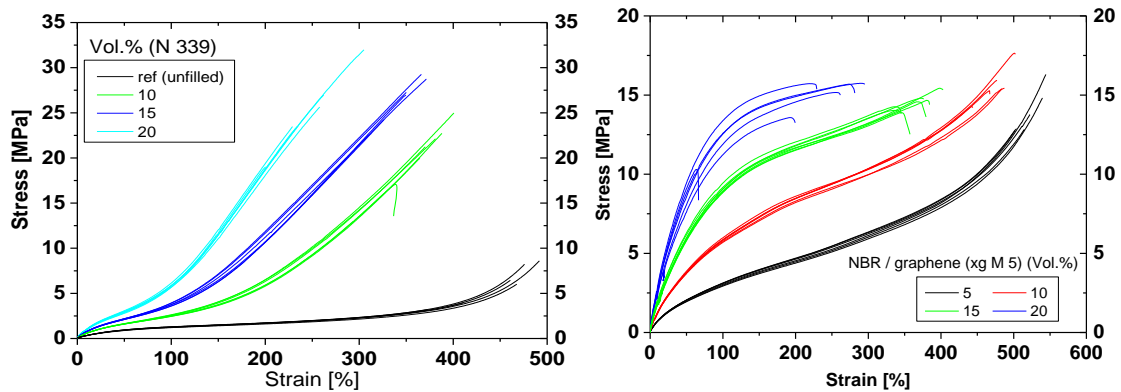


Abbildung 56: Zug-Dehnungsmessungen von NBR-Kompositen mit variablem Füllstoffgehalt, mit Ruß (links) und Graphenen (rechts)

Eigenschaften der Oberfläche aus den statischen Gasadsorptionsmessungen erklärt werden, siehe Tabelle 4. Die bestimmten BET-Oberflächen unterscheiden sich nur leicht und die Aktivität ist fast identisch. Dagegen zeigt der hochaktive Spezialruß eine enorme Verstärkung: bis zu ca. 100 % Deformation weist er schon einen ersten enormen Upturn auf und die Spannungswerte liegen nur leicht unter denen des Graphens (dieses zeigt den typischen Verlauf, wie bereits für andere Polymertypen beobachtet). Ab 100 % Deformation kommt der zweite Upturn und die Zug-Dehnungskurve verläuft parallel, bei deutlich höheren Werten, zu den Standardrußen. In Abbildung 55 rechts sind Graphen-Komposite mit dem Ruß (N339) System verglichen. Hier ist nochmals deutlich zu sehen, dass der Spannungsverlauf, und damit die Verstärkung, für die M-Typen von XG-Science deutlich anders verläuft wie für den Standardruß (vergleiche andere Polymersysteme) und dass die C-Type ein fast identisches Verhältnis aufweist.

Für Deformationen bis knapp 150 % sind die Werte für die Graphentypen mit dem großen Aspektverhältnis und hoher Aktivität an der Oberfläche am größten. Danach kreuzt der Ruß wie auch die C-Type. Der prinzipielle Unterschied in den Spannungsantworten zwischen Graphenen und Rußen ist in Abbildung 56 am Beispiel von XG M 5 und N 339 mit variiertem Füllstoffvolumenbruch wiedergegeben. Der vom Ruß total verschiedene Verstärkungsmechanismus ist hier deutlich zu erkennen. Die Spannungskurven für den Ruß verschieben sich typisch zu höheren Spannungen mit den zwei unterschiedlichen Steigungsbereichen wobei die Bruch-Dehnung abnimmt und die Reißfestigkeit kaum variiert. Für Graphensysteme bis 15 Vol. % scheint eine gute Homogenität erzielt zu werden. Bei dem System mit 20 Vol. % fächern die Kurven sehr weit auf. Die Bruchspannung ist unabhängig vom Füllstoffvolumenbruch.

In Abbildung 57 sind Spezialgraphite mit expandiertem Graphit sowie Ruß und GnP als Füllstoffe anhand von Zug-Dehnungskurven verglichen. Die groben Graphite weisen eher niedrige Spannungswerte auf. Das Gleiche gilt für die expandierten Graphite. Es ist zu beachten, dass der EXG 98 40 eine relative große Oberfläche hat,

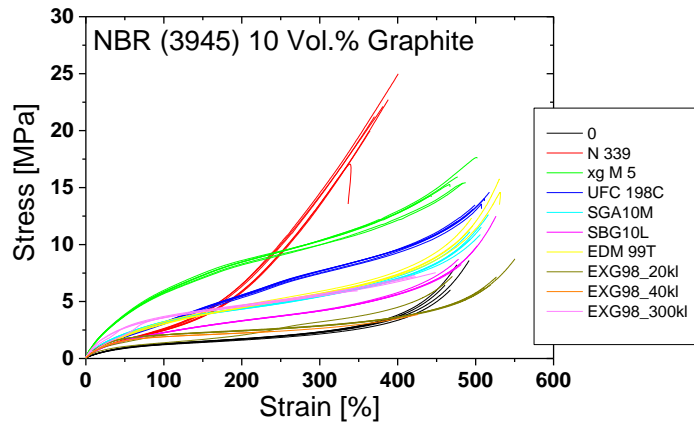


Abbildung 57: Zug-Dehnungskurven: Vergleich von Spezialgraphiten und expandierten Graphiten mit Ruß und GnPs

jedoch nur geringe Aktivitäten aufweist, Tabelle 4. Dies impliziert, dass durch die Behandlung mit Schwefelsäure und das Aufblähen sehr wohl eine große Oberfläche geschaffen werden kann, jedoch eventuelle Reste eine Deaktivierung der energetischen Plätze auf der Oberfläche zur Folge hat, die eine Wechselwirkung mit dem Polymer verhindert.

Lediglich der hoch oberflächige EXG 300 weist Graphen-ähnliche Verstärkung im niederen Dehnungs-Bereich bis ca. 150 % auf. Eine Reinigung dieses Füllstofftyps könnte Verbesserung bringen. Die groben Spezialgraphite liegen Bereich bis 150 % Dehnung knapp über dem Ruß. Dies ist interessant, da die Oberfläche nur knapp $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ beträgt jedoch gut mit der gemessenen Aktivität wie auch Fraktalität korreliert. Der ultrafeine Graphit, UF 1 98 C, zeigt ein bemerkenswerten Kurvenverlauf: für hohe Deformationen zieht dieser recht stramm an und liegt über den anderen Graphiten und expandierten Graphiten. Dies ist wohl trotz geringer Oberfläche auf die hohe Aktivität und Fraktalität zurückzuführen. Dies wird nochmals besonders deutlich, betrachtet man die Kurven in Abbildung 58. Hier sind die Zug Dehnungskurven für unterschiedliche Graphene, dem Spezialgraphit und Ruß in NBR einmal ohne (links) und einmal mit Weichmacher (rechts, 20 Vol. % DOP) wieder gegeben.

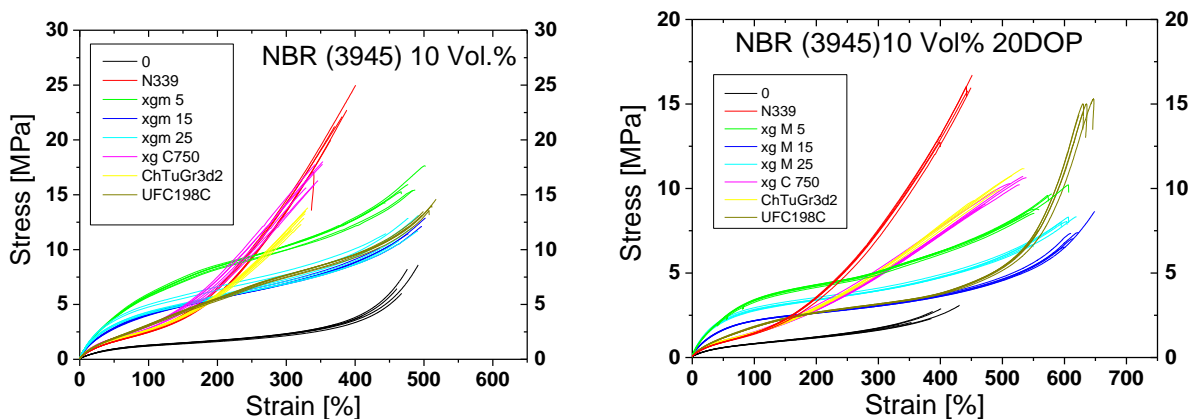


Abbildung 58: Zug-Dehnungskurven für NBR-Komposite mit 10 Vol.% Füllstoffvolumenbruch. Vergleich ohne (links) und mit (rechts) Weichmacher (20 Vol.% DOP)

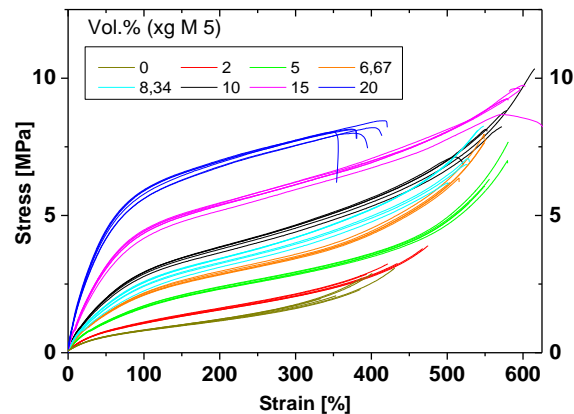


Abbildung 59: Zug-Dehnungsmessungen von NBR-Graphene-Kompositen mit variiertem Füllstoffgehalt und 25 phr Weichmacher (DOP, Verhältnis mit Polymeranteil festgehalten)

In Abbildung 59 sind die Zugprüfungen an NBR-Graphen Kompositen (xg M 5) mit Weichmacher (DOP) wiedergegeben. Vergleicht man den Kurvenverlauf mit den Graphensystemen aus Abbildung 56 so ist zu erkennen dass beide sehr ähnlich sind. Letztendlich scheinen die Eigenschaftensehr interessant zu sein: die Bruchdehnung wie auch die Reißlast steigen bis zu einem Füllstoffgehalt von 15 Vol. %. Des Weiteren ist der Upturn bei hohen Dehnungen für die mittleren Füllgrade sehr ausgeprägt. Des Weiteren kann aus der kleinen Streuung der Wiederholungsmessungen auf eine gute Homogenität und Dispersion der Proben geschlossen werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass mit Konzentrationen zwischen 5 und 15 Vol. % Graphenen in NBR mit 25 phr Weichmacher vielversprechende mechanische Eigenschaften für technische Anwendungen erzielt werden können.

9.6.1.4 Dielektrische Eigenschaften

Der Realteil der Frequenzabhängigen AC-Leitfähigkeit für eine Serie mit variierendem Anteil an Graphenen (xg M 5) in NBR mit 25 phr Weichmacher (DOP) ist in Abbildung 60 links zu sehen. Das Verhalten ist ähnlich zu dem von mit Ruß gefüllten Proben mit einem DC-Plateau bei kleinen Frequenzen und einem Dispersionsbereich zu hohen Frequenzen hin. Die Referenzprobe ohne Graphene zeigt bereits eine sehr hohe DC-Leitfähigkeit $> 10^{-10}$ S/cm bei kleinen Frequenzen aufgrund von Ionenleitung. Für geringe Mengen an Graphenen zwischen 2 und 6.67 Vol. %, das DC – Leitfähigkeitsplateau bleibt beinahe unverändert und zu kleinen Frequenzen hin ist ein Abfall der Leitfähigkeit zu beobachten. Dieser ist typisch für Elektrodenpolarisation in Ionischen Leitern (Blocking-Effekt). Mit steigendem Füllstoffgehalt wird der Wert des DC-Leitfähigkeitsplateaus größer und der Abfall bei kleinen Frequenzen verschwindet bei ungefähr 10 Vol. %. Dies impliziert, dass die Leitfähigkeit ab hier durch das Graphennetzwerk dominiert wird. Für Graphenkonzentrationen zwischen 10 und 20 Vol. % ist ein ausgeprägtes Plateau mit $\sigma_{DC} > 10^{-7}$ S/cm zu be-

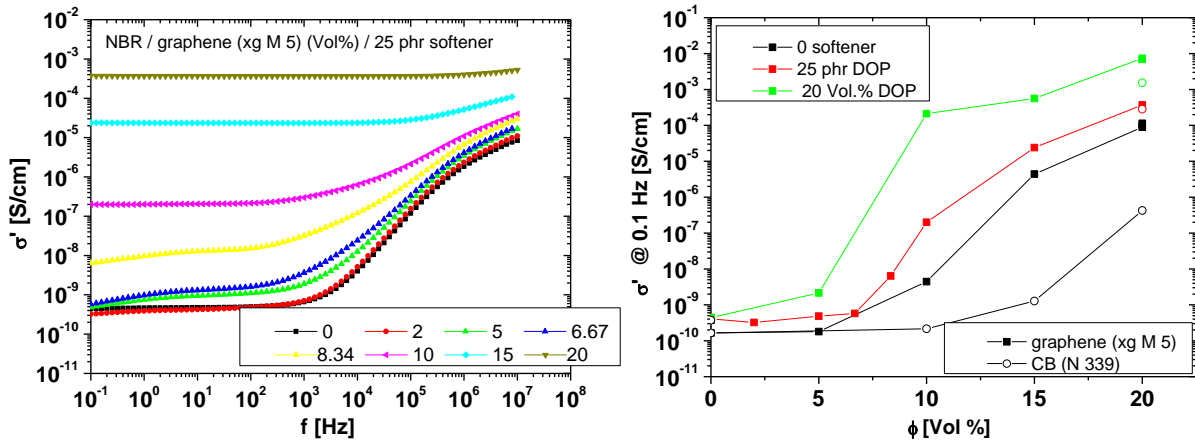


Abbildung 60: Realteil der AC-Leitfähigkeit von NBR-Graphene (xg M 5) Komposite mit variiertem Füllstoffgehalt und 25 phr Weichmacher (links) und Gleichstromperkolationsverhalten (Realteil der AC-Leitfähigkeit bei $f = 0.1$ Hz als Funktion des Füllstoffgehaltes von unterschiedlichen Systemen (rechts)).

obachten, welches für technische Anwendungen ausreicht, wo statische Aufladung verhindert werden muss.

Um die elektrische Perkolationschwelle zu bestimmen wird der Wert der DC-Leitfähigkeit bei kleinen Frequenzen ($f = 0.1$ Hz) wird gegen die Füllstoffkonzentration, wie in Abbildung 60 rechts zu sehen, aufgetragen. Die gefüllten Symbole sind die Graphen-Proben und die Geöffneten die mit Ruß. Offensichtlich liegt die Perkolationschwelle für die Rußsysteme bei höheren Konzentrationen verglichen zu den Graphensystemen. Ein Absinken der Perkolationschwelle ist zu finden beim Vergleich der Graphenproben ohne Weichmacher und mit denen mit 25 phr bzw. mit 20 Vol. % Weichmacher. Die Leitfähigkeit der Komposite mit Weichmacher und variiertem Füllstoffgehalt besitzen eine deutlich niedrigere Perkolationschwelle. Dies ist auf die höhere Beweglichkeit der Füllstoffpartikel in der weichgemachten Polymermatrix zurückzuführen. Bei der thermisch induzierten Flokkulation –dem Aufbau des Füllstoffnetzwerkes- während der Vulkanisation werden durch Herabsetzen der Viskosität der Matrix und einer eventuellen schlechteren Anbindung der Polymere an die aktiven Zentren auf der Oberfläche des Füllstoffs die Partikel weniger behindert und können auch näher aneinander wandern. Die NBR-Proben mit Festgehaltener Weichmacherkonzentration (20 Vol. % DOP) weisen die höchste Leitfähigkeit auf. Zum Vergleich sind ebenfalls die Systeme mit 20 Vol. % Ruß und jeweils mit 20 Vol. % und mit 25 phr (10 Vol. %) Weichmacher ebenfalls eingezeichnet. Daraus kann abgelesen werden, dass die Zugabe von Weichmacher in einem Anstieg der Beweglichkeit der Füllstoffpartikel resultiert und dadurch vor Einsetzen der Vernetzung während der Vulkanisation das Füllstoffnetzwerk stärker ausgebaut wird, bevor dieses durch die Netzknoten des Polymernetzwerkes eingefangen wird.

9.6.2 Einfluss des Nitrilgehaltes

Um den Einfluss der Polarität des Kautschuks zu untersuchen wurden GnPs und als Referenz Ruß (N121) sowie der Spezialgraphit (UF 198 C) mit jeweils einer Füllstoffkonzentration von 10 Vol. % in zwei unterschiedlichen Nitrilbutadienkautschuken untersucht. Der Anteil an Nitrilgruppen beträgt 18 bzw. 39 Gewichts-%, die Mooney-Viskosität der Rohpolymere ist auf 46 bzw. 45 eingestellt (von Lanxess: Perbunan N1846 bzw. 3945). Die mechanischen Eigenschaften wurden anhand von Zugversuchen, siehe Abbildung 61, sowie an Abriebversuchen im nächsten Abschnitt (Abbildung 62), untersucht. Aufgrund des höheren Nitrilgehalts (größere molekulare Reibung) und der gleichen Mooney-Viskosität muss das Molekulargewicht des N N 3945 kleiner sein (kürzere Ketten). Trotzdem sind die Spannungswerte sowie Reißdehnungen für die N 3945 - Komposite höher als bei den N 1846 - Materialien. Das Verstärkungsverhalten, die Form der Zug-Kurven, ähnelt denen für Naturkautschuk (NR) und SBR-Systeme.

Die GnPs der M-Type haben höhere Spannungswerte für Deformationen bis 100 bzw. 150%. Zu höheren Deformationen steigen die Werte für die C-Type (rußähnlich, verglichen mit N121) an. Einen interessanten Spannungsverlauf zeigt der Spezialgraphit UF 198 C im N 1846: Bis 200% Deformation ist der Verlauf der Spannungskurve identisch zu denen mit N121 und xg C 750. Zu größeren Deformationen verläuft die Kurve ähnlich derer mit M-Typen, jedoch bei größeren Spannungswerten. Vergleicht man das Verstärkungsranking der Füllstoffe mit den Ergebnissen der statischen Gasadsorptionsmessung, so ist festzustellen, dass es keine Korrelation mit der Oberfläche gibt, wie es für Ruße üblich ist. Offensichtlich reicht die BET-Oberfläche nicht dazu aus, als charakteristische Größe der Füllstoffmorphologie das Verstärkungspotential von auf Graphit basierenden Nanofüllstoffen wie CNTs und Graphenen zu beschreiben. Vielmehr scheinen andere Parameter wie Form und

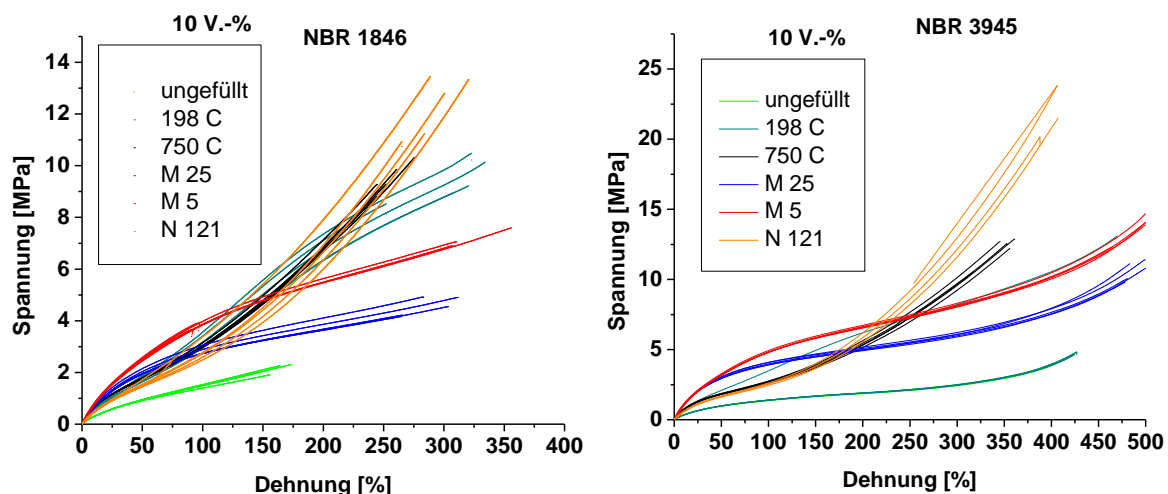


Abbildung 61: Zug-Dehnungs-Messung an NBR-Kompositen für zwei unterschiedliche Kautschuke mit 18 Gew. % (links) und 39 Gew. % (rechts) ACN mit jeweils 10 Vol.% Füllstoffgehalt.

Oberflächenaktivität eine wichtige Rolle zu spielen. Es scheint so, als würden Oberflächenaktivitäten besonders bei kleinen Deformationen eine hohe Gewichtung haben.

9.6.3 Abrieb

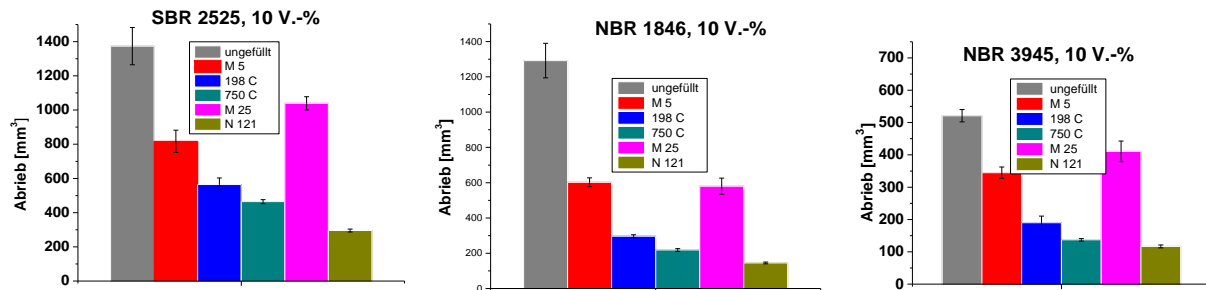


Abbildung 62: Abriebversuche nach DIN 53516 an einer L-SBR-Mischung (a) und zwei NBR-Komposite mit 18 Gew. % (b) und 39 Gew. % (c) ACN mit jeweils 10 Vol. % Füllstoff (GnPs, Spezialgraphit, Ruß) und ungefüllt.

In Abbildung 62 sind Abriebversuche nach der DIN 53516 an einer L-SBR- und an zwei NBR-Komposit-Reihen mit jeweils 10 Vol. % Füllstoff bzw. das ungefüllte Elastomer wieder gegeben. Als Referenzen wird jeweils der Ruß (N121) mit den GnPs xg M 5, M 25 und C 750 sowie dem Spezialgraphit UF 1 98 C verglichen. Für alle drei Polymere lässt sich sehen, dass durch die Verwendung von den oben genannten auf Kohlenstoff basierenden Füllstoffen der Abrieb verringert wird. Die besten Abriebseigenschaften lassen sich allerdings in allen drei Polymeren für den Ruß wiederfinden, gefolgt von den GnPs der C-Type sowie dem Spezialgraphit. Die GnPs der M-Reihe weisen verhältnismäßig hohe Abriebswerte auf.

9.6.4 Reibung

Im Zuge der Untersuchung der Graphen-gefüllten Elastomere wurden auch Reibuntersuchungen durchgeführt. Da allgemein Graphite sowie Graphen dazu neigen eine Schmierwirkung zwischen zwei Festkörpern auszubilden und als Trockenschmiermittel auch in vielen Bereichen schon heute eingesetzt wird, stellte sich die Frage ob solch eine Schmierwirkung auch für Elastomere beobachtbar ist. Dazu wurden vier Systeme miteinander verglichen. Als Polymer wurde das kommerziell erhältliche LSBR Buna VSL 2525-0 eingesetzt. Gefüllt wurde mit den drei auch schon im Projekt eingesetzten Graphentypen xg C 750 (C750) und xg M 25 (M25) von XG Science sowie UF 1 98 C (C198) von Kropfmühl AG. Als Referenz wurde ein Furnanceruße N121 von Orion EB herangezogen. Der Füllgrad wurde auf 10 % für alle Probanden festgelegt. Die Untersuchungen wurden auf einer Granitunterlage durchgeführt und mit Messungen auf Glas verglichen. Zusätzlich zu den experimentellen

Untersuchungen wurden Simulationen mit der Theorie von Klüppel & Heinrich durchgeführt, um zu überprüfen, ob auch Graphene-gefüllte Elastomere durch diese Theorie beschreibbar sind.

9.6.4.1 Theorie

Wie oben schon erwähnt wurde die Theorie von Klüppel & Heinrich [47] eingesetzt um die geschwindigkeitsabhängigen Reibkurven zu beschreiben und mit den Messungen zu vergleichen. Diese Theorie beschreibt die deformationsinduzierten Energieverluste im Gummi während des Gleitvorgangs und wurde durch eine empirische Beschreibung der adhäsiven Reibkomponente erweitert. Vorherige Untersuchungen zeigen, dass die theoretischen Überlegungen die Reibeigenschaften von gefüllten Elastomeren auf selbst-affinen, rauen Oberflächen gut wiedergeben können [48], [49], [50] und [51]). Im Folgenden wird die Theorie kurz beschrieben.

9.6.4.1.1 Oberflächencharakterisierung

Für die Experimente wurde sowohl eine glatte Glasoberfläche als auch eine raue Granitoberfläche eingesetzt. Die Simulationen wurden jedoch nur für die Granitoberfläche durchgeführt. Für die Beschreibung der Oberflächentopographie wurde die raue Granitoberfläche mit Hilfe eines Weißlichtinterferometers abgetastet. Solche Oberflächen sind meistens selbst-affine Gebilde, was bedeutet, dass aus einer lateralen Vergrößerung von α in die x-y-Richtung eine Vergrößerung von α^H in die vertikale z-Richtung resultiert. Der Hurst-Exponent H ist dabei mit der fraktalen Dimension $D = 3 - H$ (für dreidimensionale Räume) verknüpft. Diese Selbstaffinität ist nur bis zu einer charakteristischen lateralen Korrelationslänge $\xi_{||}$ und der korrespondierenden vertikalen Cutoff Länge ξ_{\perp} gegeben. Die beiden Korrelationslängen können durch Bestimmung der Höhendifferenzkorrelation (HDK) erlangt werden:

$$C_z(\lambda) = \langle (z(x + \lambda) - z(x))^2 \rangle \quad (17)$$

Diese beschreibt den Zusammenhang zwischen der Höhendifferenz zweier Punkte in Abhängigkeit des Abstandes λ . Unterhalb der beiden Korrelationslängen zeigt die Kurve der HDK für selbst-affine Oberflächen einen Anstieg mit der Steigung $2H$. Darüber hinaus gibt es keine Korrelation mehr und die HDK nimmt einen konstanten Wert an. Im linearen Bereich kann die HDK durch die drei Deskriptoren $\xi_{||}$, ξ_{\perp} und D wie folgt beschrieben werden:

$$C_z(\lambda) = \xi_{\perp}^2 \cdot \left(\frac{\lambda}{\xi_{||}} \right)^{2H}, \text{ für } \lambda < \xi_{||} \quad (18)$$

Da eine Verknüpfung zwischen der Höhendifferenzkorrelationsfunktion und der spektralen Leistungsdichte über die Autokorrelationsfunktion besteht, kann die spektrale Leistungsdichte durch die Deskriptoren folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$S(\omega) = \frac{(3-D) \cdot \xi_{\perp}^2}{2\pi v \xi_{||}} \cdot \left(\frac{\omega}{\omega_{min}} \right)^{-\beta}, \text{ für } \omega_{min} < \omega, \quad (19)$$

wobei $\beta = 7-2D$ und $\omega_{min} = 2\pi v / \xi_{||}$ (die kleinste Anregungsfrequenz) sind. Die spektrale Leistungsdichte wird für die Berechnung der dissipierten Energie benötigt und kann für multifraktale Beschreibung erweitert werden.

9.6.4.1.2 Modell der Hysteresereibung

Betrachtet man die hauptsächlichen Beiträge, die bei einem Reibprozess eine Rolle spielen, so sind vor allem die Adhäsion, die Hysterese (Deformation) und die Kohäsion sowie Hydrodynamik daran beteiligt. Für die weitere Betrachtung werden nur die erstgenannten beachtet, da bei den in diesem Projekt durchgeführten Messungen die hydrodynamische und kohäsive Reibung vernachlässigt werden kann. Der Reibkoeffizient kann mit diesen Voraussetzungen folgendermaßen geschrieben werden:

$$\mu_{tot} = \mu_{adh} + \mu_{hys}, \quad (20)$$

wobei μ_{adh} die Adhäsionsreibung und μ_{hys} die Hysteresereibung sind.

Die Hysteresereibung wird durch lokale Deformationen des Gummis und daraus resultierender Energieverluste in der Probe hervorgerufen. Nach der Theorie von Klüppel & Heinrich hängt die Hysteresereibung unter einer Normallast F_N von der Geschwindigkeit v ab und nimmt folgende Form an:

$$\mu_{hys}(v) \equiv \frac{F_{hys}}{F_N} = \frac{\langle \delta \rangle}{2 \sigma_0 v} \cdot \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} \omega \cdot E''(\omega) \cdot S(\omega) d\omega \quad (21)$$

Dabei gehen sowohl der Verlustmodul E'' als auch die spektrale Leistungsdichte $S(\omega)$ in die Berechnung mit ein. σ_0 ist der Normaldruck, der senkrecht auf die Probe wirkt und $\langle \delta \rangle = b \langle z_p \rangle$ ist die mittlere Deformationstiefe im Gummi mit der mittleren Eindringtiefe z_p der Asperitäten in die Probe skaliert mit dem Faktor b . Detailliertere Beschreibung der Theorie kann den oben genannten Quellen entnommen werden.

9.6.4.1.3 Modell der Adhäsionsreibung

Für die Beschreibung der Trockenreibung muss zusätzlich die Adhäsion berücksichtigt werden, da bei trockenen Bedingungen intermolekulare Wechselwirkung zwischen Gummi und Substrat auftraten, die auf die Reibung starken Einfluss hat.

Der adhäsive Reibkoeffizient kann durch eine empirische Formulierung folgendermaßen geschrieben werden:

$$\mu_{adh} \equiv \frac{F_{adh}}{F_N} = \frac{\tau_s \cdot A_c}{\sigma_0 \cdot A_0} \quad (22)$$

hierbei sind F_{adh} die adhäsive Kraft, σ_0 die Normallast und A_0 nominelle sowie A_c reale Kontaktfläche. τ_s ist die Scherspannung in der Kontaktzone und kann, wie folgt, formuliert werden:

$$\tau_s = \tau_{s,0} \cdot \left(1 + \frac{E_\infty / E_0}{(1 + (v_c / v))^n} \right) \quad (23)$$

Die statische Scherspannung $\tau_{s,0}$ und die kritische Geschwindigkeit v_c sind freie Fitparameter. E_∞/E_0 und n sind material Parameter und können aus der dynamisch – mechanischen Messungen extrahiert werden. Mit dieser Formulierung ist es möglich die den adhäsiven Reibbeitrag gut darzustellen.

9.6.4.2 Experiment

Die Reibexperimente wurden an dem DIK – Tribometer (Abbildung 63) durchgeführt. Für die Ermittlung des Reibkoeffizienten wird eine konstante Normalkraft (Anpresskraft) eingestellt und die resultierende Reibkraft gemessen.

Das DIK - Tribometer ermöglicht Experimente in weitem Temperaturbereichen zwischen -40°C und 100°C , beim hohen Drücken (bis zu 10 bar bei $0,0005 \text{ m}^2$ Probenoberfläche) und Geschwindigkeiten von 0,005 bis 300 mm/s. Die Aufnahme der Reibgegenfläche kann verschiedene Proben-Geometrien fassen, so dass sowohl Experimente auf rauen Asphaltoberflächen als auch auf Stahlrohren durchgeführt werden können.

Die Reibkraft zwischen der Probe und der Oberfläche wird über die Versuchsdauer gemessen. Im Gegensatz zur Messung bei herkömmlichen Messmethoden wird beim DIK - Tribometer die Probe festgehalten und die Reibfläche unter der Probe hinweg bewegt. Die Normalkraft kann durch anbringen von Gewichten oder durch einen Schrittmotor über den Hebelarm auf die Probe aufgebracht werden.

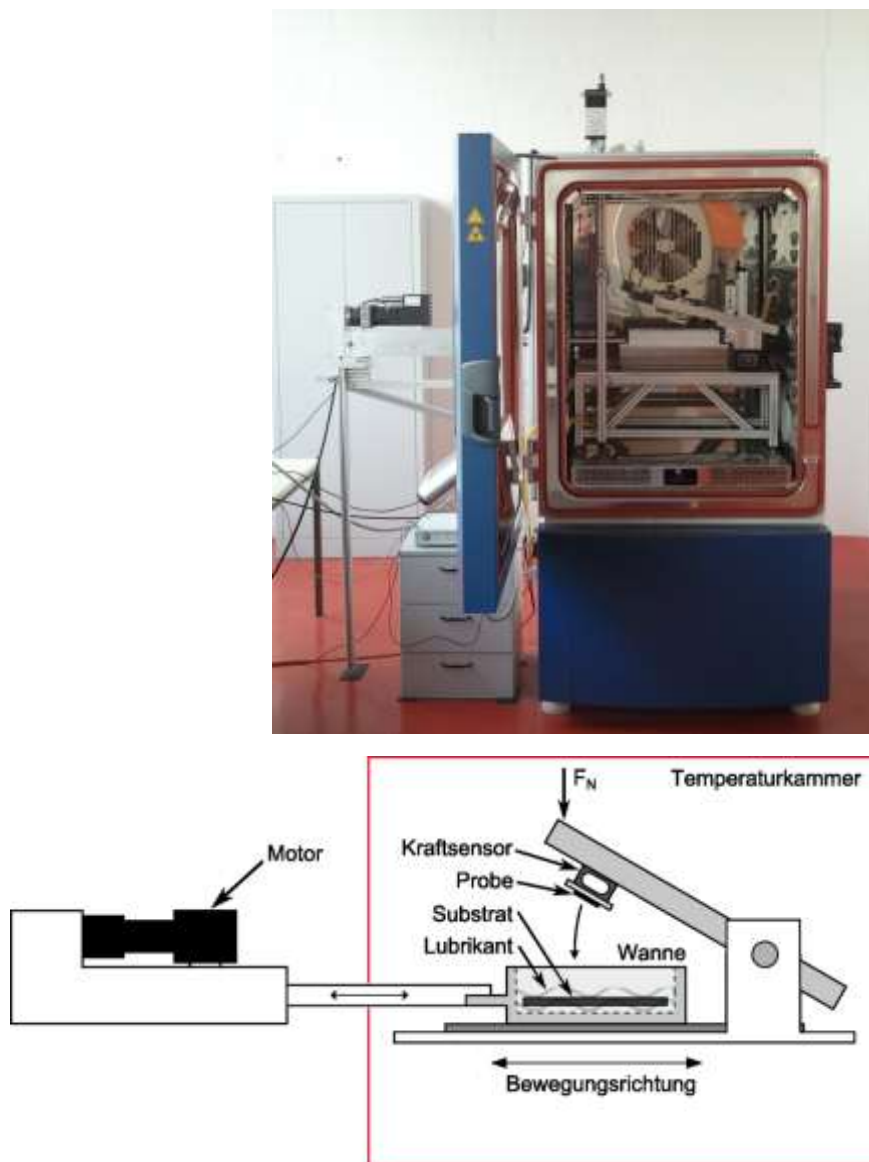


Abbildung 63: Reibapparat (Tribometer) im Temperierschrank (-40°C bis 100°C, oben). Der Antrieb ist extern angebracht. Die Aufnahme der Reiboberfläche ist sehr flexibel und lässt unterschiedliche Geometrien zu. Die Messungen können sowohl trocken als auch mit einem Lubrikanten durchgeführt werden. Eine schematische Darstellung ist unten zu sehen.

Der Vorteil dieser Apparatur ist, dass die Messung bei einer definierten Temperatur durchgeführt werden kann (isotherme Messung).

Für die Messungen wurden zwei Unterlagen verwendet. Reibung wurde auf einer Glasoberfläche und einer Granitoberfläche – gezeigt in Abbildung 64 – durchgeführt. Die Messungen fanden bei einer Temperatur von 20°C und unter einem Druck von 24kPa (4kPa bei Glas) statt. Die Geschwindigkeit wurde zwischen 5 $\mu\text{m/s}$ und 15 mm/s variiert. Die Daten wurden über ein LabView-Programm erfasst und anschließend das Gleitplateau ausgewertet.



Abbildung 64: Darstellung der verwendeten Granitoberfläche.

9.6.4.3 Ergebnisse

Hier werden die Ergebnisse der viskoelastischen Eigenschaften und der Reibmessungen dargestellt.

9.6.4.3.1 Dynamisch – Mechanische – Analyse

Bevor eine Simulation der Reibdaten möglich ist, müssen als Input die viskoelastischen Eigenschaften des Materials bestimmt werden. Die Durchführung wurde mit der Apparatur ARES von der Firma Reometrics realisiert. Es wurde sowohl Temperatur als auch Frequenz variiert. Damit ist es möglich Masterkurven zu erstellen, die durch eine Verschiebung nach Williams – Landel – Ferry erzeugt werden. Die Verschiebungsfaktoren für eine Referenztemperatur von 20°C waren $C_1 = -4,56$ und $C_2 = 96,37^\circ\text{C}$. Die Amplitude wurde während der Messung konstant bei 2,5% gehalten und die Temperatur zwischen +80°C und -40°C sowie die Frequenz zwischen 0,015 Hz und 10 Hz variiert. Die so erzeugten Masterkurven sind in der Abbildung 65 dargestellt. Zu der horizontalen Verschiebung durch die WLF-Faktoren, die für das ungefüllte Polymer bestimmt wurden, war eine zusätzliche vertikale Verschiebung nötig, die durch das Füllstoffnetzwerk hervorgerufen wird.

Der Speichermodul G' nimmt erst mit der Frequenz zu und erreicht für höhere Frequenzen einen Plateauwert. Die Höhe des maximalen Modulwertes ist polymerspezifisch. Im viskoelastischen Bereich – bei niedrigeren Frequenzen – kann ein signifikanter Unterschied zwischen den eingesetzten Proben registriert werden. Der Graphentyp C750 mit der größten spezifischen Oberfläche von über 800 m²/g zeigt dabei den höchsten Anstieg, was typisch für solche Füllstoffsysteme ist.

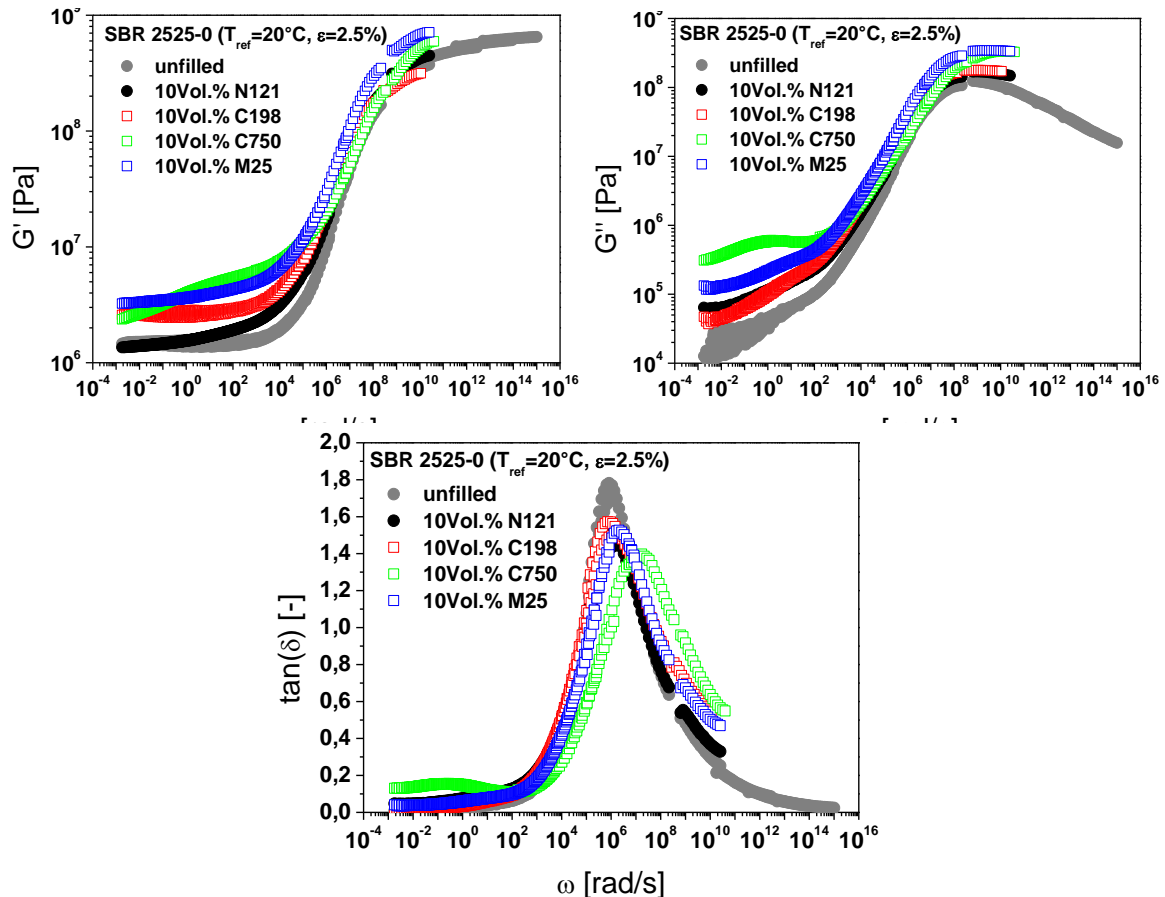


Abbildung 65: Masterkurven der Dynamisch-Mechanischen-Analyse für eine Referenztemperatur von 20°C für das Polymer LSBR 2525-0. Es ist ein Unterschied zwischen den Füllstoffen deutlich zu sehen.

Beim Verlustmodul (Abbildung 65 oben rechts) sieht man zudem deutliche Unterschiede zwischen den Graphensystemen und der N121-gefüllten Probe. Nur die C198-gefüllte Probe zeigt äquivalentes Verhalten. Das C750 Graphen zeigt hier ein ungewöhnliches Verhalten mit einem lokalen Maximum bei ca. 1 rad/s. Dies ist evtl. durch eingeschlossenes Polymer zu begründen, das C750 eine sehr große Oberfläche aufweist und damit stark reaktiv mit dem Polymer ist. Zudem sieht man am Verlustwinkel ($\tan \delta$) eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur der C750-Probe. Die übrigen Mischungen verhielten sich „normal“. Mit Zugabe von Füllstoffen erniedrigt sich das Verlustwinkelmaximum und es findet keine Verschiebung auf der Frequenzachse statt.

9.6.4.3.2 Geschwindigkeitsabhängige Reibuntersuchungen

Die Bestimmung der geschwindigkeitsabhängigen Reibkoeffizienten wurde auf Glas und auf rauem Granit durchgeführt.

In der Abbildung 66 ist die Messung auf trockenem Glas dargestellt. Diese zeigt einen signifikanten Unterschied zwischen den eingesetzten Mischungen. Man erkennt eine starke Absenkung der Reibwerte beim Einsatz von Graphen gegenüber der Re

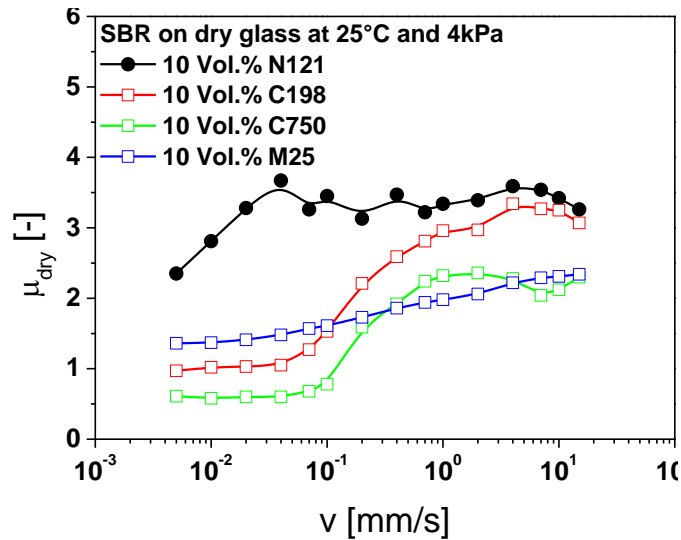


Abbildung 66: Reibkoeffizienten in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit auf trockenem Glas bei 20°C und 4kPa.

ferenzmischung mit dem Standartruß N121. Im gemessenen Geschwindigkeitsbereich hat die Referenzprobe durchgehend hohe Reibwerte, die bei ca. 3,5 liegen. Die M25-gefüllte Probe dagegen hat durchweg kleinere Reibwerte um den Wert 2. Für die beiden anderen Mischungen mit C198 und C750 ist eine rapide Zunahme ab ca.

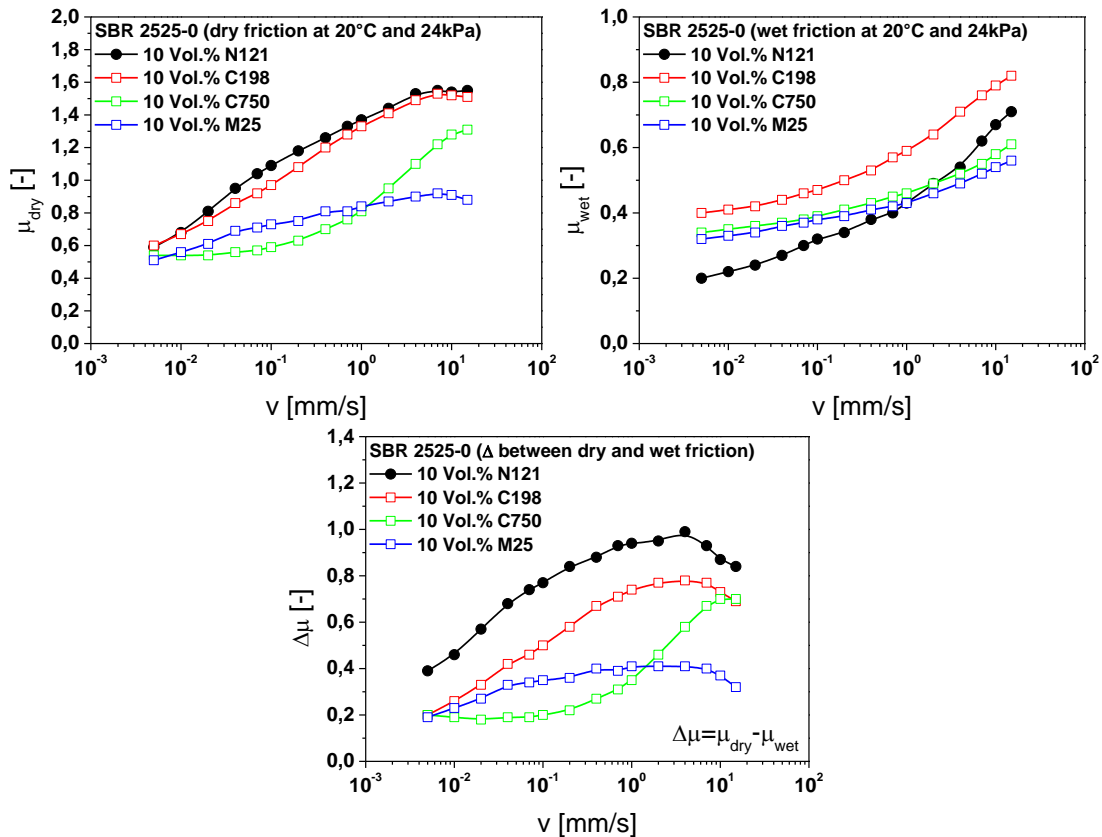


Abbildung 67: Geschwindigkeitsabhängigen Reibkoeffizienten von SBR-Proben gefüllt mit N121 und verschiedenen Typen von Graphene. Gezeigt sind Messungen auf trockenem und nassem (5%-Seifenwasser) Granit sowie die Differenz der beiden Messungen, die ein Indiz für das Verhalten der Adhäsionsreibung darstellen soll.

0,1 mm/s zu erkennen. Die Reibkoeffizienten für die C750-Probe liegen dabei stets unter denen der C198-Probe. An den Messungen auf Glas kann man schon ersehen, dass die Graphene einen starken Einfluss auf das Reibverhalten haben.

Daraus resultiert die nächste Frage, ob auch solche starken Reibwertschwankungen für raue Oberflächen beobachtbar sind. Die Messungen auf einem rauen Granit sollen dies aufklären. Dazu wurden Messungen unter trockenen Bedingungen durchgeführt und zusätzlich Nassmessungen, bei denen 5%-Seifenwasser zum Einsatz kam, gemacht. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 67 gezeigt. Unter trockenen Bedingungen sind zwischen der Referenz und den Graphene-gefüllten Mischungen äquivalente Unterschiede zu sehen, wie für Glasmessungen. Die Referenz liegt stets über den anderen Systemen und die M25-gefüllte Probe zeigt durchgehend kleine Reibkoeffizienten im gemessenen Bereich. Nur die C198-gefüllte Mischung zeigt keine Differenzen gegenüber der Referenz. Dafür ist bei Nassmessungen zu sehen, dass das C198-System hohe Deformationsreibwerte aufweist. C750 und M25 liegen praktisch aufeinander und unterscheiden sich nicht im Nassverhalten. Die Referenz liegt für niedrige Geschwindigkeiten unter den Graphenproben und nimmt dann stärker zu, liegt aber durchgehend unter C198. Betrachtet man nur die Differenz zwischen der Trocken- und Nassmessung, die ein Indiz für die Adhäsion darstellt, so stellt man fest, dass die adhäsiven Kräfte für die Referenz sehr hoch sind im Vergleich zu den Graphensystemen. Daraus lässt sich schließen, dass die Graphenfüllstoffe eine Veränderung der Kontaktbedingung in der Kontaktzone bewirken. Vor allem M25 zeigt dabei durchgehend einen niedrigen Wert. Die effektive Oberflächenenergie wird abgesenkt. Ob es sich dabei um eine Schmierwirkung handelt, kann man durch die ersten Messungen noch nicht explizit ableiten. Man kann nur feststellen, dass eine Änderung hervorgerufen wird, die dazu führt, dass der Reibkoeffizient im Vergleich zu der Referenz teilweise stark abgesenkt wird. Durch die Simulation soll der Sachverhalt näher untersucht werden.

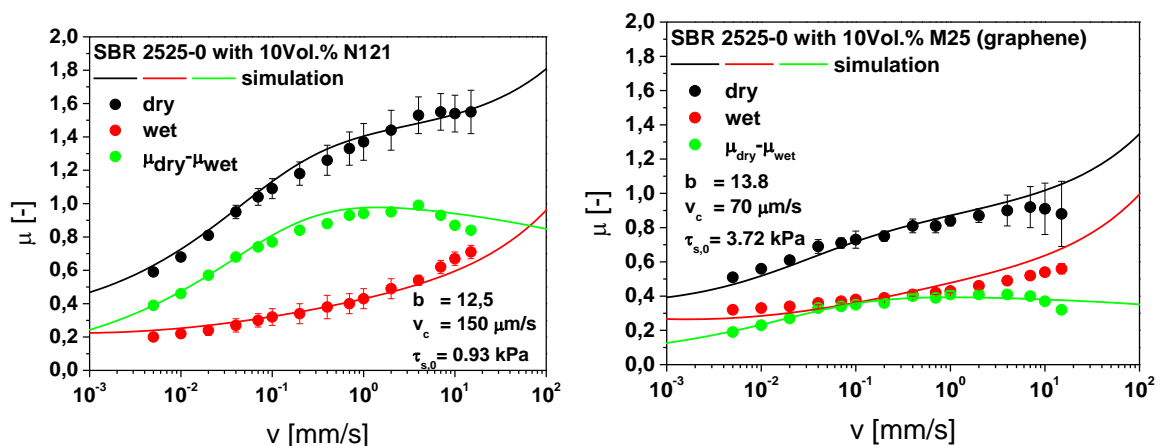


Abbildung 68: Gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung für die beiden gezeigten Mischungen (N121 und M25).

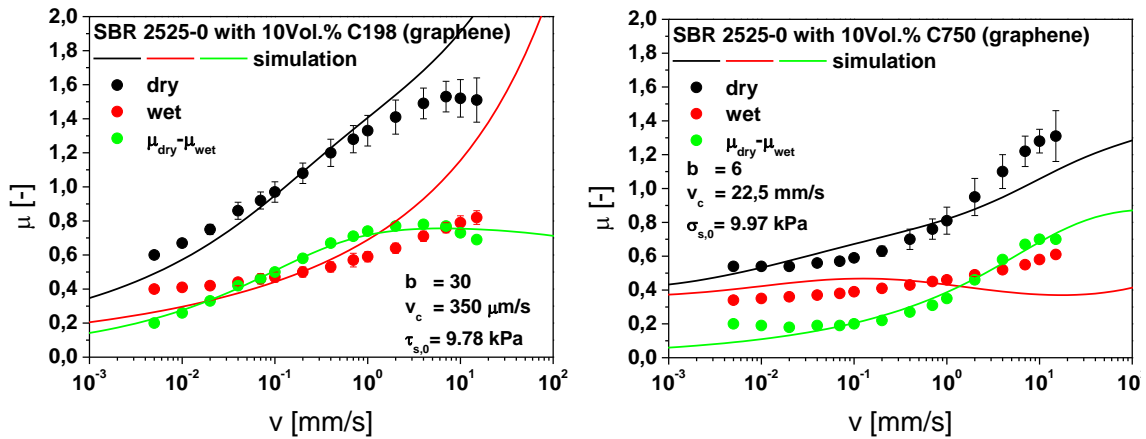


Abbildung 69: Simulationen für die Graphene C198 und C750. Man erkennt keine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messdaten.

9.6.4.3.3 Simulationen

Um die Reibung zwischen zwei Körpern besser verstehen zu können, werden Simulationen eingesetzt, die vorzugsweise physikalisch motivierte Modelle benutzen. Die Klüppel & Heinrich – Theorie ist solch eine und wurde hier eingesetzt.

Die Simulationen – dargestellt in Abbildung 68 – zeigen für die beiden Systeme sehr gute Übereinstimmungen zwischen den experimentellen und berechneten Daten. Sowohl das Referenzsystem als auch die M25-Messung wird durch die Theorie gut dargestellt. Für die anderen Beiden – zu sehen in Abbildung 69 - ist keine gute Beschreibung gegeben. Nicht destotrotz zeigen die Simulationen, dass die Erhöhung der Adhäsion hauptsächlich aus der vergrößerten wahren Kontaktfläche, die in Abbildung 70 gezeigt ist, hervorgeht. Die Berechnung der wahren Kontaktfläche wird entscheidend durch die Moduln beeinflusst und wird im Experiment durch die Adhäsion gut wiedergegeben. Der Modul vom Referenzsystem ist zudem der niedrigste im viskoelastischen Bereich und erzeugt dadurch mehr Kontakte zu der rauen Granitoberfläche.

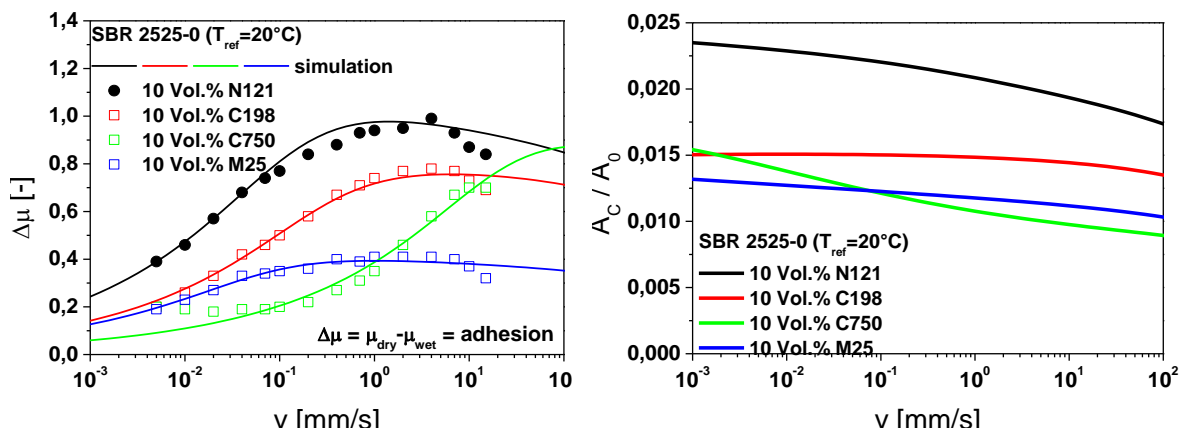


Abbildung 70: Simulationsergebnisse für die Adhäsion und das Verhältnis zwischen der wahren und nominellen Kontaktoberfläche. N121 hat in beiden Fällen die höchsten Werte.

9.7 Verlängerung: Analyse der NBR-Proben mittels DFM und Bruchmechanik

In der Verlängerung (drei Monate) wurden ergänzende Untersuchungen durchgeführt. Zum einen wurden Multihysteresemessungen und Auswertung mittels DFM an NBR-Kompositen mit den unterschiedlichen Füllstoffklassen-je 10 Vol. % Füllgrad- sowie Bruchmechanische Analysen an vier ausgewählten NBR-Systemen gemacht.

9.7.1 Multihysterese und Auswertung mittels DFM-Modell

Zum Vergleich und zum näheren Verständnis des Verstärkungsmechanismus der Graphene wurden Multihysteresemessungen an Hantelprüfkörpern von NBR-Proben mit 10 Vol. % durchgeführt. Dabei wurde nach jedem 5. Spannungs-Dehnungszyklus die Maximaldehnung sukzessive erhöht. In den Abbildung 71 Abbildung 72 und Abbildung 73 sind die Messungen wiedergegeben. Mittels des am DIK entwickelten Dynamischen Flokkulationsmodells können die Hysteresedaten beschrieben werden. Dieses Modell basiert im Wesentlichen auf 2 Mechanismen (Kapitel 6):

- Bruch und Reaggregation von Füllstoffclustern bei zyklischer Belastung
- Spannungserweichung durch Abnahme der Anzahl von harten, ungebrochenen Clustern, welche die Polymermatrix hydrodynamisch verstärken.

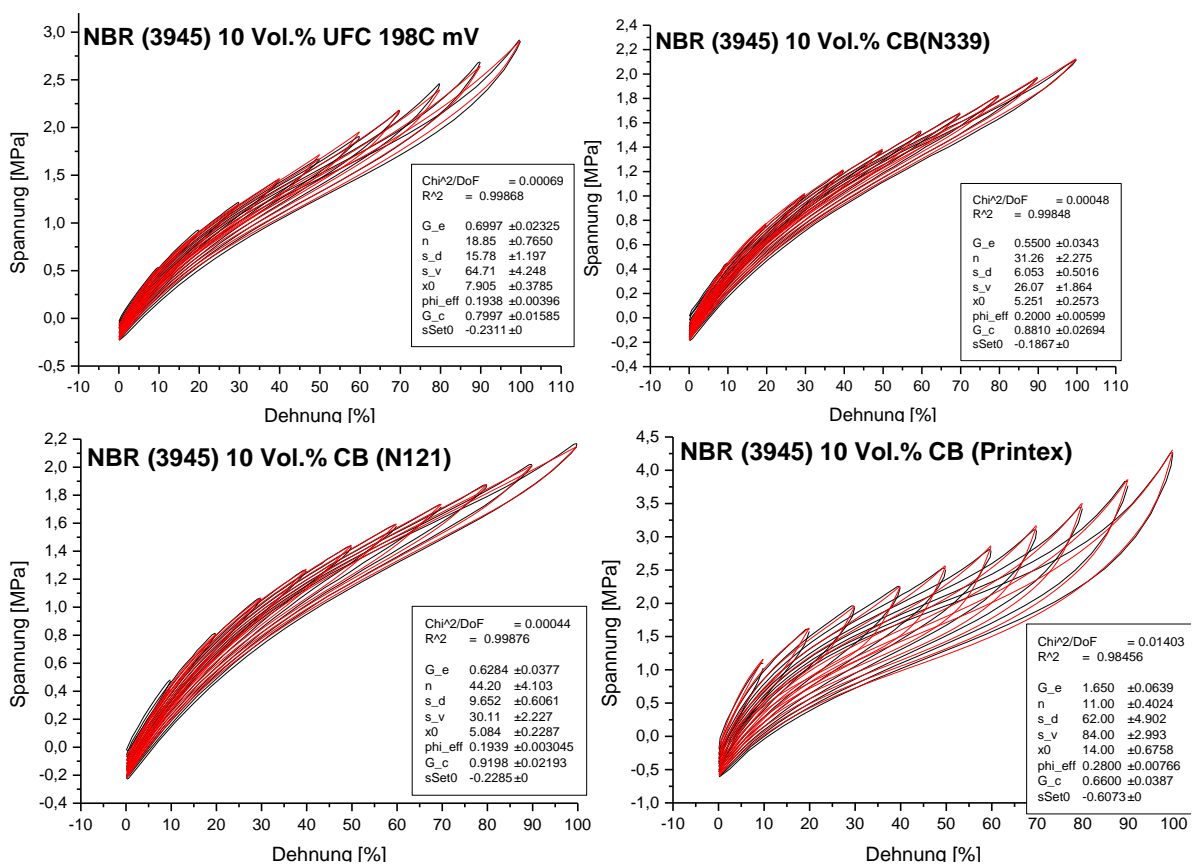


Abbildung 71: Multihysteresemessungen und Fits mit dem DFM - Modell an NBR-Kompositen mit einem Spezialgraphit, zwei konventionellen Rußen sowie einem Hochstrukturruß.

Die Anpassung der Multihysteresedaten mittels des Dynamischen Flokkulationsmodells wurde unter Verwendung von 7 freien Fitparametern durchgeführt. In Tabelle 8 sind die Fitparameter für die unterschiedlichen Systeme verglichen.

In Abbildung 71 sind die Messungen wie auch die Fits des Spezialgraphits (UF 1 98 C) und der drei Rußen (N339, N121 und Printex EX2) verglichen. Vergleicht man die drei Ruße, so ist zu erkennen, dass mit Abnahme der Primärpartikelgröße und somit mit Zunahme der Oberfläche die Hysterese deutlich stärker ausgeprägt ist. Besonders für den Spezialruß lässt sich eine große Hysterese, hohe Spannungswerte und ein sehr starker Upturn feststellen. Die zwei Standard Ruße zeigen ein ähnliches Verhalten mit schwach ausgeprägtem Upturn und identischen Spannungswerten bei 100 % Deformation von ca. 2.1 MPa. Vergleicht man die Messung mit dem Spezialgraphit, so hat dieser höheren Spannungswerte (ca. 3 MPa) wie auch größeren Upturn. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut Überein mit den Zugversuchen und den mechanisch-dynamischen Messungen und Auswertungen. Obwohl der Graphit eine deutlich kleinere Oberfläche hat scheint die Wechselwirkung mit dem Polymer aufgrund der größeren Anzahl an aktiven Zentren auf der Oberfläche, besser zu sein. Prinzipiell Lassen sich alle vier Messungen gut durch das DFM anfitten, worauf ge-

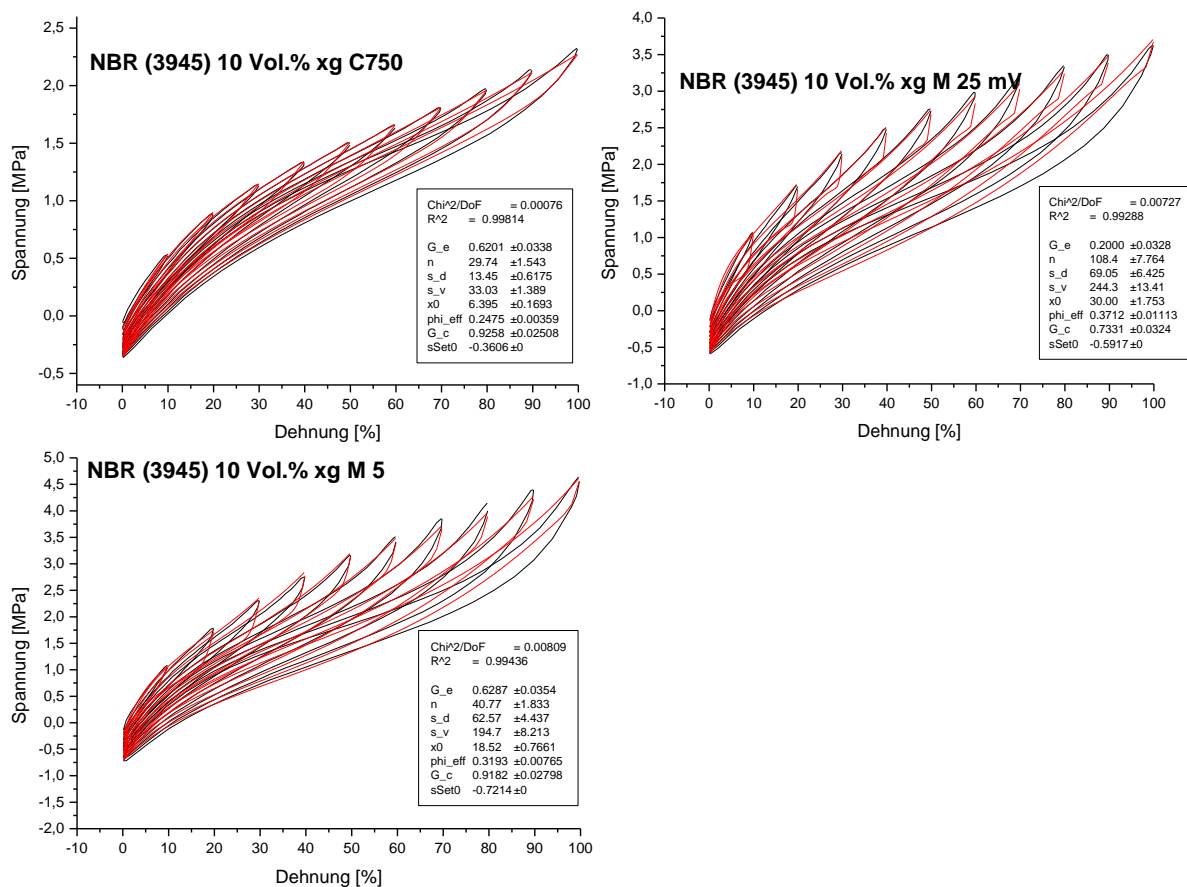


Abbildung 72: Vergleich der Multihysteresemessungen und Fits mittels DFM unterschiedlicher GNPs in NBR-Elastomer

geschlossen werden kann, dass der Verstärkungsmechanismus ähnlich ist, obwohl die Morphologie komplett verschieden sind.

In Abbildung 72 sind die Multihysterese-messungen und die Fit-Kurven mittels DFM von Graphen-NBR-Komposite mit unterschiedlichen GnPs zu sehen. Vergleicht man die Kurven zuerst mit den Standardrußen aus Abbildung 71 so ist als erstes festzustellen, dass die Hysterese wie auch der Upturn deutlich ausgeprägter ist und letzterer deutlich früher einsetzt. Dies ist ein Indiz dafür, dass es eine sehr gute Wechselwirkung des Polymers mit der Füllstoffoberfläche gibt, was wiederum gut mit den Gasadsorptionsmessungen wie auch den anderen mechanischen Messungen übereinstimmt. Betrachtet und vergleicht man nun die Fits untereinander, so ist auch hier deutlich zu erkennen, dass die Verstärkung vor allem der M-Typen nicht mit dem DFM in der momentan vorliegenden Form modelliert werden kann. Dagegen lässt sich der rußähnliche C-Typ recht gut mit dem Modell anfiten. Da das Modell Ruße (die ein fraktales Netzwerk ausbauen) beschreibt, ist es zu erwarten, dass es nur bedingt für plättchenförmige Partikeln mit hohem Aspektverhältnis herangezogen werden kann. Auch dies korreliert mit den vorangegangenen Ergebnissen.

In Abbildung 73 sind die Ergebnisse für zwei expandierte Graphite zu sehen: Es wurden NBR-Komposite mit den EXG 98-Typen mit den vom Hersteller angegebener STAS-Oberfläche von 20 und 300 m² / g untersucht. Diese zeigten in den statischen Gasadsorptionsmessungen mit Stickstoff erstaunlich hohe BET-Oberflächen und sehr kleine Aktivitäten, wobei letztere gut mit den Ergebnissen der mechanischen Messungen übereinstimmen bzw. korreliert. Werden nun die quasistatischen Multihysterese-messungen betrachtet und damit in Verbindung gebracht, so erhärtet sich der Verdacht, dass die durch thermische Expansion aus „Graphitsalzen“ gewonnenen und ungereinigten expandierte Graphite noch Reste auf der Oberfläche haben, die eine Wechselwirkung mit den Polymeren verhindern. Besonders die Kurven des EXG 98 20 weist extrem kleine Spannungswerte und so gut wie keinen Up-

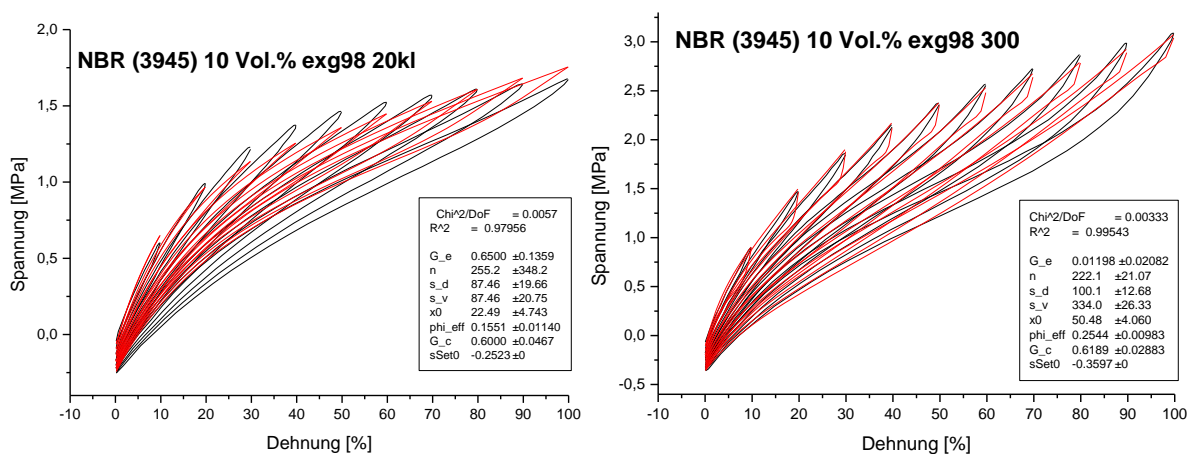


Abbildung 73: : Multihysterese-messungen und Fits mit dem DFM - Modell an NBR-Kompositen mit expandierten Graphiten

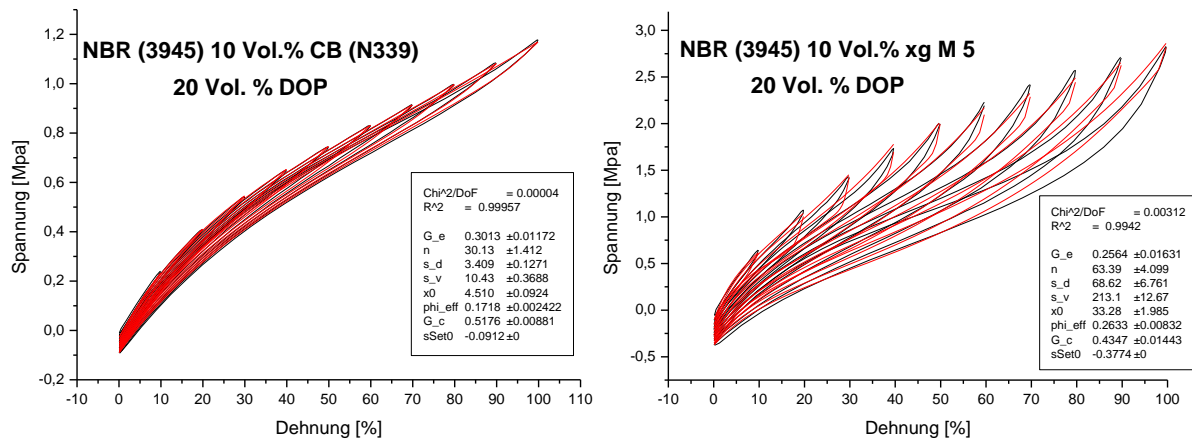


Abbildung 74: Quasistatische Multihysterese-messungen und Fits des DFM an NBR-Kompositen mit Weichmacher (20 Vol. % DOP) und 10 Vol. % Füllstoff (Vergleich von Graphen und Ruß)

turn auf. Dies impliziert, dass dieser Füllstoff eher inaktiv ist und primär hydrodynamisch verstärkt. Der im Experimentierstadium befindliche EXG98 300 dagegen zeigt höhere Spannungswerte wie die Standard-Ruße sowie einen ausgeprägten Upturn und lässt sich eher mit den GnPs der M-Typen vergleichen.

Zusätzlich wurde der Einfluss von Weichmachern (20. Vol. % DOP) untersucht. In Abbildung 74 sind die Ergebnisse für NBR-Komposite mit jeweils 10 Vol. % Graphen (xg M 5) und Ruß (N339) dargestellt. Die Kurvenverläufe ähneln stark den entsprechenden Proben ohne Weichmacher, die Spannungswerte sind jedoch wie erwartet niedriger (vergleiche Abbildung 72 und Abbildung 73). Das Rußsystem zeigt wiederum kaum Hysterese- und Upturn-Verhalten, wogegen diese bei dem Graphensystem noch ähnlich stark ausgeprägt sind.

Tabelle 8: Fit-Parameter aus dem DFM für NBR-Komposite mit jeweils 10 Vol. % Gehalt unterschiedlicher Füllstoffe bzw. mit 20 Vol. % Weichmacher (DOP), wie bezeichnet.

Parameter	G _e [MPa]	G _c [MPa]	n=n _e /T _e	s _d [MPa]	s _v [MPa]	ϕ _{eff}	x ₀	s _{set} [MPa]
Printex	1,65	0,66	11	62	84	0,28	14	-0,6073
N121	0,6284	0,9198	44,20	9,652	30,11	0,1939	5,084	-0,2285
N339	0,55	0,8810	31,26	6,053	26,07	0,2	5,251	-0,1867
xgC 750	0,6201	0,9258	29,74	13,45	33,03	0,2475	6,395	-0,3606
xgM 5	0,6287	0,9182	40,77	62,57	194,7	0,3193	18,52	-0,7214
xgM 5kl	0,116	0,8925	85,89	55,85	182,4	0,2344	24,91	-0,3853
xgM 25	0,2	0,7331	108,4	69,05	244,3	0,3712	30	-0,5917
UFC 198C v1	0,6997	0,7997	18,85	15,78	64,71	0,1938	7,905	-0,2311
exg98 20kl	0,65	0,6	255,2	87,46	87,46	0,1551	22,49	-0,2523
exg98 300kl	0,01198	0,6189	222,1	100,1	334,0	0,2544	50,48	-0,3597
N339_20DOP	0,3013	0,5176	30,13	3,409	10,43	0,1718	4,51	-0,0912
xgM 5_20DOP	0,2564	0,4347	63,39	68,62	213,1	0,2633	33,28	-0,3774

Die in Tabelle 8 wiedergegebenen Fitparameter des DFM geben einen Überblick über das Networking der unterschiedlichen Füllstoffklassen. Wie bereits zuvor erwähnt, passt das Modell allerdings nicht gut für die stark plättchenförmigen Füllstoffe –GnPs der M-Type wie auch expandierter Graphit- wodurch diese Fitparameter (rot gekennzeichnet) selbstverständlich nur zum groben Vergleich herangezogen werden dürfen. Besonders die Werte für den effektiven Füllstoffvolumenbruch ϕ_{eff} geben einen Hinweis über die Affinität des Polymers mit dem Füllstoff bzw. dessen Oberfläche und der Anbindung.

9.7.2 Bruchmechanik

Die bruchmechanischen Eigenschaften von Elastomeren auf Graphenbasis wurden durch Analyse der dynamischen Risswachstumsrate unter zyklischer Belastung untersucht. Diese wurden mit dem Tear Analyzer System von Bayer/Coesfeld durchgeführt. Mit dem System können unterschiedliche Probengeometrien unter dynamischer Belastung harmonisch sowie gepulst unter Zug analysiert werden. Hierbei wird das Risswachstum an Elastomerproben sowie die aufgebrachte Spannung während des Belastungszyklus gemessen und die Weiterreißenergie (Tearing Energy) bestimmt. In dem hier gewählten Modus können bis zu 10 Proben gleichzeitig an einzelnen Messplätzen bei vorgegebener Deformation und Vorkraft vermessen werden (vergl. Abbildung 3). Jeder Messplatz hat eine eigene Kraftmessdose welche zum Regeln einer konstanten Vorkraft zum straff ziehen der Probe sowie zum Messen der Kraft während der Belastung dient.

Untersucht wurden NBR-Komposite mit jeweils 10 Vol. % Füllstoff: zwei unterschiedliche Graphensysteme basierend auf den GnP-Typen xg M5 und xg C750 wurde verglichen mit einem konventionellen Ruß, Corax N339. Die Auswahl wurde aufgrund der Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung, siehe Kapitel 9.6.1.3, getroffen. Mit Ausnahme von dem Hochstrukturuß Printex EX2, wurde mit der GnP-M5 Typ in SBR wie auch NBR die höchsten Verstärkungswerte bei quasistatischen (Zugversuchen bis ca. 200 % und bei Multihysterese-messungen) wie auch dynamischen Messungen (Speichermodul, Aktivierungsenergie) und höheren Shore-A-Härten erzielt. Obwohl der GnP-C-Typ sich in der Oberflächen Charakterisierung mittels statischer Gasadsorption deutlich von Standardrußen unterscheidet, verhält sich dieser in den mechanischen Eigenschaften sehr ähnlich. Des Weiteren wurden die synergetischen Effekte von Hybridsystemen untersucht. Ausgehend von 10 Vol. % CB (N339) wurden 2 Vol. % durch GnPs (xg M 5) ersetzt. In Quasistatischen Zugversuchen sowie in DMA-Messungen konnten erhöhte Spannungswerte bzw. Module erzielt werden.

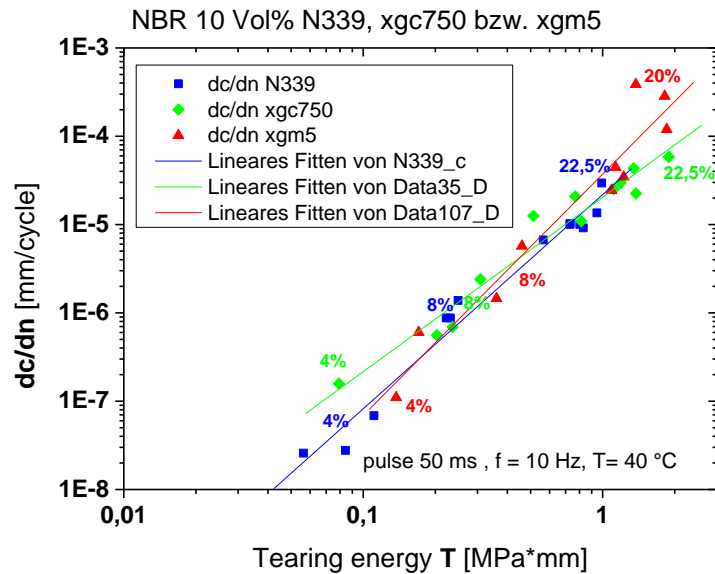


Abbildung 75: Vergleich der Bruchmechanischen Eigenschaften von GnPs mit CB: Risswachstumsrate vs. Weiterreißenergie für NBR-Komposite mit 10 % Füllstoff

In Abbildung 75 sind die ausgewerteten Risswachstumsraten als Funktion der Weiterreißenergien (Tearing-Energien) für zwei Graphen- und ein Rußer-NBR-Elastomer mit jeweils 10 Vol. % Füllstoff wieder gegeben. Aufgrund der höheren Steifigkeit sind besonders für das Graphenkomposit mit den GnPs xg M 5 die Messpunkte bei gleicher Dehnung zu höheren Tearing-Energien verschoben. Bei Annahme des gleichen potentiellen Verlaufs impliziert eine Extrapolation der eingezeichneten Steigungen zu geringeren Tearing-Energien ($T < 0.1$ MPa·mm), bzw. kleinen Deformation ($\gamma < 4$ %), dass die Wachstumsrate der Risse für diesen Graphentyp am geringsten sind. In diesem Bereich sind die Raten für den C 750 Typ am höchsten und das Rußsystem liegt dazwischen. Zu höheren Deformationen kreuzen sich die Kurven und in dem Intervall zwischen $T = 0.1$ und 1 MPa · mm liegen die Werte dicht bei ei-

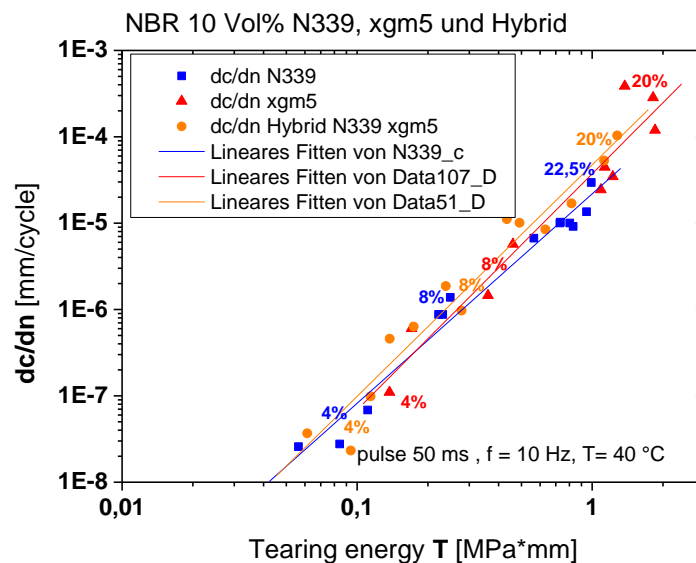


Abbildung 76: Vergleich der Bruchmechanischen Eigenschaften von GnPs mit CB: Risswachstumsrate vs. Weiterreißenergie für NBR-Komposite mit 10 % Füllstoff.

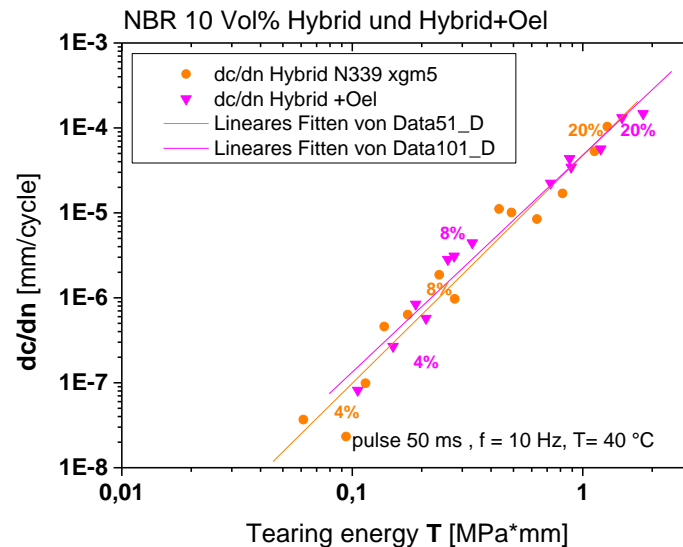


Abbildung 77 : Einfluss von Weichmacher auf die bruchmechanischen Eigenschaften von NBR-Hybridssystemen mit 8 Vol.% CB (N339) und 2 Vol.% Graphenen (xg M 5): Risswachstumsrate vs. Weiterreißenergie.

inander. Bei Tearing-Energien > 1 MPa · mm liegen die Raten für den Ruß-ähnlichen C 750 Typ am niedrigsten.

In Abbildung 76 sind die ausgewerteten bruchmechanischen Messungen für das Füllstoffhybridsystem wiedergegeben und zum Vergleich mit dem Ruß und dem entsprechenden Graphensystem gegenübergestellt. Durch den Austausch von 2 Vol. % von Graphenen gegen Ruß ist wie zu erwarten ein Verschieben zu höheren Tearing-Energien bei gleicher Deformation zu erkennen: das Energien des Hybridsystems liegen über dem Ruß und unter dem reinen Graphensystem. Die Weiterreißrate als Funktion der Weiterreißenergie liegen auch hier im Bereich zwischen $T = 0.1$ und 1 MPa · mm nahe bei einander und es lässt sich kaum ein Effekt ausmachen.

In Abbildung 77 ist der Einfluss von Weichmacher auf die Weiterreißereigenschaften untersucht: Dargestellt sind die Füllstoffhybridsysteme mit jeweils ohne und mit Weichmacher (20 Vol. % DOP). Das Risswachstum beider Systeme liegt mehr oder weniger auf einer gemeinsamen Geraden. Die Werte des Systems mit Weichmacher sind bei gleicher Deformation zu höheren Tearing-Energien hin verschoben.

10 Zusammenfassung

Zunächst wurde durch ein groß angelegtes Screening die Verfügbarkeit von Füllstoffen als Basis für Graphen-Elastomerkomposite untersucht. Neben der Erkenntnis, dass der Erwerb von realen reinen Graphenen – also monolagige 2D Kohlenstoffkristalle – aufgrund der enormen Kosten nicht realistisch ist, konnte aufgezeigt werden, dass es ein großes Spektrum an graphenartigen Carbon-Füllstoffen gibt, die eingesetzt werden können. Hierbei handelt es sich um unterschiedliche Klassen von Spezial-Graphiten, expandierten Graphiten und Graphen-Nanoplatelets bzw. Graphen-Nanopowder.

Durch die Charakterisierung mittels statischer Gasabsorption konnten die unterschiedlichen Füllstoffklassen anhand ihrer Aktivität und morphologischen Eigenschaften unterschieden werden und diese mit mechanischen Messungen von Kompositen in Korrelation gebracht werden. Dies hat viel zum Verständnis der Wechselwirkung zwischen Füllstoffen auf Kohlenstoffbasis und Polymeren in Elastomerkompositen beitragen können.

Der Verstärkungsmechanismus von Graphenen in der Elastomermatrix unterscheidet sich deutlich von dem konventioneller Füllstoffe wie Ruße oder Kieselsäuren. Durch diese Eigenschaft konnte in Füllstoffhybridsystemen, wo geringe Mengen an Graphenen mit Kieselsäure- und Rußsystemen, bzw. auch mit CNTs ausgetauscht wurden, durch Synergieeffekte Verbesserungen in den physikalischen Eigenschaften erzielt werden.

Ein großes Potential der Graphene als neuartiger Füllstoff für Elastomere liegt neben der speziellen Verstärkung in der Verbesserung der Barriereigenschaften für Gase. Es konnte gezeigt werden, dass in Hybridsystemen mit geringen Konzentrationen an Graphenen die Permeation stark abnimmt.

Als positiver Effekt ist die beschleunigende Wirkung auf die Vernetzungsreaktion während der Vulkanisation zu deuten. Die Inkubationszeit wird durch geringe Mengen an Graphenen um bis zu 50 % reduziert. Dies ist für industrielle Zwecke sehr interessant, da so die Produktionsgeschwindigkeit von Elastomeren verkürzt werden kann.

Durch den Einsatz von Weichmacherölen konnten gute mechanische Eigenschaften von NBR-Kompositen mit akzeptabler Leitfähigkeit für industrielle Zwecke erzielt werden. Die Risswachstumsrate unter gepulster Belastung sind mit denen von Rußsystemen vergleichbar. Dies ist besonders unter Wirtschaftlichen Aspekten hervorzuheben, da die oben genannten speziellen Eigenschaften von Graphenen in Kombination mit hinreichender Festigkeit unter dynamischer Belastung zu interessanten Anwendungen führen kann.

11 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten sind bei den Industriepartnern abzusehen, und gerade die ökologischen Erfolge lassen sich erst am Ende der Kette, d.h. bei den technischen Produkten nachweisen. Der Einsatz der Institute trägt stark zu den wissenschaftlich-technischen Erfolgsaussichten bei.

Ergebnis dieses Vorhabens werden in Hinblick auf sicherheitstechnische und ökologische Aspekte verbesserte Reifen und technische Elastomerartikel sein, die aus Kompositen von Elastomeren und den im Projekt zu entwickelnden nanoskaligen Füllstoffen bestehen. Ein Erreichen der erwarteten Leistungsfähigkeit auf Basis des aktuellen Standes der Technik ist nicht zu erwarten. Nach einer Industrialisierungszeit von wenigen Jahren ist mit einer Markteinführung in 5 bis 10 Jahren nach Start des Vorhabens zu rechnen. Dieser Zeitraum ist notwendig, um die hohen Qualitäts- und Sicherheitsanforderungen (Null-Fehler-Strategie) im KFZ zu erfüllen, und um die volle Leistungsfähigkeit der Nanowerkstoffe in Produkten nutzen zu können.

12 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritte bei anderen Stellen

(keine Angaben)

13 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Folgende Publikationen und Konferenzbeiträge wurden erstellt:

Veröffentlichungen

1. M. Möwes, F. Fleck and M. Klüppel, "Effect of Filler Surface Activity and Morphology on Mechanical and Dielectric Properties of NBR/Graphene Nano-Composites", Rubber Chem. Technol. (2013), im Druck 2013
2. A. Lang, C. W. Karl, M. Klüppel "Theoretical and experimental studies of friction of graphene filled elastomers", Proceedings: 10th Fall Rubber Colloquium, P. 99, Hannover, 7. - 9. Nov. 2012, ISBN: 978-3-9814076-1-7
3. R. Jurk, A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Boldt, R. Stoczek, G. Heinrich, M. M. Möwes, C.W. Karl, M. Klüppel, "Elastomercomposites based on Graphene", Proceedings: 10th Fall Rubber Colloquium, P. 87, Hannover, 7. - 9. Nov. (2012), ISBN: 978-3-9814076-1-7

4. M. M. Möwes, F. Fleck, M. Klüppel, "Graphene - Polymer - Nano - Composites", Proceedings: 10th Fall Rubber Colloquium, P. 99, Hannover, 7. - 9. Nov. (2012), ISBN: 978-3-9814076-1-7

Posterbeiträge

5. F. Fleck, M. Möwes, M. Klüppel, „ Influence of filler surface modification on mechanical and electrical properties of elastomer nanocomposites“, Vortrag: CNP-Comp, Dresden, 22. – 25. Sept. 2013
6. R. Jurk, A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Boldt, R. Stoczek, G. Heinrich, M. M. Möwes, C.W. Karl, M. Klüppel, " Elastomercomposites based on Graphene", 10th Fall Rubber Colloquium, P. 87, Hannover, 7. - 9. Nov. 2012
7. M. M. Möwes, F. Fleck, M. Klüppel, "Graphene - Polymer - Nano - Composites", 10th Fall Rubber Colloquium, P. 99, Hannover, 7. - 9. Nov. 2012

Vorträge

8. M. Möwes, M. Klüppel, F. Fleck, „Graphenes as new active filler in elastomer composites with special features “,CNPComp, Dresden, 22. – 25. Sept. 2013
9. M. Klüppel, M. Möwes, J. Jungk, „Carbon nano-particle based hybrid filler systems in elastomers“, CNPComp, Dresden, 22. – 25. Sept. 2013
10. M. M. Möwes, F. Fleck, M. Klüppel, "Effect of Filler Surface Activity and Morphology on Mechanical and Dielectric Properties of NBR / Graphene - Nano - Composites ", ACS-Meeting, Rubber Division, International Rubber Expo, 182nd Technical Meeting & Educational Symposium, paper 72, Cincinnati, USA, October 7-11, 2012
11. M. M. Möwes, "Graphene in Elastomers", DIK-Kolloquium, Hannover, 18. Sept., 2012
12. A. Lang, C. W. Karl, M. Klüppel "Theoretical and experimental studies of friction of graphene filled elastomers", 10th Fall Rubber Colloquium, P. 99, Hannover, 7. - 9. Nov. 2012
13. M. M. Möwes, "ELAGRA: Elastomere auf Graphen Basis", Wiss. Beiratssitzung, DIK Hannover, 16. Mai 2012

Geplante Veröffentlichungen

14. M. M. Möwes, C. W. Karl, A. Das, R. Jurk, G. Heinrich, M. Klüppel, „Graphenes: A Promising New Filler for Elastomers“, Kautschuk, Gummi, Kunststoffe (2013)
15. M. M. Möwes, C. W. Karl, A. Das, R. Jurk, G. Heinrich, M. Klüppel, „Elastomer-Filler Hybrid Systems Based on Graphenes“, Carbon (2014)

Literaturangaben

- [1] M. Klüppel, "The role of Disorder in Filler Reinforcement of Elastomers on Various Length Scales," in *Adv. Polym. Sci.*, vol. 164, 2003, pp. 1-86.
- [2] A. Schröder, J. Meier und R. H. Schuster, *Gummi Fasern Kunststoffe*, Nr. 56, p. 162, 2003.
- [3] T. A. Vilgis und G. Heinrich, *Macromolecules*, Nr. 27, p. 7846, 1994.
- [4] C. Gay, P. G. de Gennes, E. Raphael und F. Brochard-Wyart, *Macromolecules*, Nr. 29, p. 8379, 1996.
- [5] F. Kremer und A. Schönshals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2003.
- [6] A. R. Payne, in *Rheology of Elastomers*, P. Mason und N. Wookey, Hrsg., London, Pergamon, 1958, pp. 86-112.
- [7] A. R. Payne, in *Reinforcement of Elastomers*, G. Kraus, Hrsg., New York, Interscience Publishers, 1965.
- [8] M.-J. Wang, *Rubb. Chem. Technol.*, Nr. 72, p. 430, 1999.
- [9] M. Klüppel und G. Heinrich, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, Bd. 58, Nr. 5, pp. 217-224, 2005.
- [10] A. I. Medalia, *Rubb. Chem. Technol.*, Nr. 51, p. 437, 1978.
- [11] M. Klüppel, R. H. Schuster und G. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.*, Nr. 70, p. 243, 1997.
- [12] A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Jurk, M. Saphiannikova, J. Fritzsche und H. Lorenz, *Polymer*, Nr. 49, p. 5276, 2008.
- [13] H. Lorenz, J. Fritzsche, A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Jurk, G. Heinrich und M. Klüppel, *Composite Science and Technology*, Nr. 69, p. 2135, 2009.
- [14] J. Fritzsche, H. Lorenz und M. Klüppel, *Macromolecular Materials and Engineering*, Nr. 294, p. 551, 2009.
- [15] A. Das, K. W. Stöckelhuber, J. Fritzsche, M. Klüppel und G. Heinrich, *Carbon*, Nr. 47, p. 3313.
- [16] J. Fritzsche, H. Lorenz und M. Klüppel, „Elastomer Carbon Nanotube Composites,“ in *Polymer Carbon Nanotube Composites: Preparation, Properties and Applications*, T. McNally und P. Pötschke, Hrsg., Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [17] K. Subramaniam, A. Das, D. Steinhauser, M. Klüppel und G. Heinrich, *European Polymer Journal*, p. 2234, 2011.
- [18] A. S. Patole, S. P. Patole, S. Y. Jung, J. B. Yoo, J. H. An und T. H. Kim, *European Polymer Journal*, Nr. 48, p. 252, 2012.
- [19] L. Wang, L. Zhang und M. Tian, *Wear*, Nr. 276 -277, pp. 85-93, 2012.

- [20] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski und R. S. Ruoff, *Polymer*, Nr. 52, pp. 5-25, 2011.
- [21] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose und J. H. Lee, *Progress in Polymer Science*, Nr. 35, p. 1350, 2010.
- [22] K. Nawaz, U. Khan, N. Ul-Haq, P. May und A. O'Neill, *Carbon*, Nr. 50, p. 4489, 2012.
- [23] J. R. Potts, O. Shankar, L. Du und R. S. Ruoff, *Macromolecules*, 2012.
- [24] H. Kim, A. A. Abdala und C. W. Macosko, *Macromolecules*, Nr. 43, p. 6515, 2010.
- [25] M. Klüppel und J. Schramm, „A Generalized Tube Model of Rubber Elasticity and Stress Softening of Filler Reinforced Elastomer Systems,“ *Macromolecular Theory and Simulations*, Nr. 9, pp. 742 - 754, 2000.
- [26] H. Lorenz, J. Meier und M. Klüppel, *Lecture Notes in Applied and Computational Mechanics*, Nr. 27, p. 51, 2010.
- [27] M. Klüppel und G. Heinrich, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, Nr. 217, p. 58, 2005.
- [28] H. Lorenz, M. Freund, D. Juhre und J. Ihlemann, *M. Macromol. Theory Simul.*, Nr. 110, p. 19, 2010.
- [29] T. A. Vilgis, G. Heinrich und M. Klüppel, *M. Reinforcement of Polymer Nano-Composites*, Cambridge, New York: Cambridge University Press, 2009.
- [30] E. Industires, *Datenblatt*.
- [31] [Online]. Available: <https://graphene-supermarket.com>. [Zugriff am 12 August 2013].
- [32] Cheap Tubes, [Online]. Available: <http://www.cheaptubesinc.com>. [Zugriff am 12 August 2013].
- [33] D. . R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski und R. S. Ruoff, „The Chemistry of Graphene Oxide,“ *Chem. Soc. Rev.*, Nr. 39, pp. 228-240, 2010.
- [34] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts und R. S. Ruoff, „Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications,“ *Advanced Materials*, Bd. 22, Nr. 35, p. 3906–3924.
- [35] [Online]. Available: www.angstrommaterials.com.
- [36] 12 August 2013. [Online]. Available: www.xgsciences.com.
- [37] X. Science, *Datenblatt Science*.
- [38] A. Schröder, M. Klüppel und R. H. Schuster, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, Nr. 52, p. 814, 1999.
- [39] A. Schröder, M. Klüppel und R. H. Schuster, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, Nr. 53, p. 257, 2000.
- [40] A. Schröder, K. Manfred und R. H. Schuster, *Macromol. Mater. Eng.*, Nr. 292, p.

885, 2007.

- [41] A. Schröder, *Dissertation*, Universität Hannover, 2000.
- [42] D. Bussmann, *Dissertation*, Universität Hannover, 1992.
- [43] P. Pfeifer, M. Obert und M. W. Cole, „Fractal BET and FHH Theories of Adsorption: A Comparative Study,“ *Proc R Soc*, Nr. 423, pp. 169-188, 1989.
- [44] J. G. Meier und M. Klüppel, *M., Macromol. Mater. Eng.*, Nr. 293, pp. 12-38, 2008.
- [45] J. G. Meier, J. W. Mani und M. Klüppel, *Phys. Rev. B*, Nr. 75, p. 054202, 2007.
- [46] G. Heinrich und M. Klüppel, „Recent Advances in the Theory of Filler Networking in Elastomers,“ in *Adv. Polym. Sci.*, Bd. 160, 2002, pp. 1-44.
- [47] M. Klüppel und G. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.*, Nr. 73, p. 578, 2000.
- [48] G. Heinrich, M. Klüppel und T. A. Vilgis, *Comp. Theor. Polym. Sci.*, Nr. 10, p. 53, 2000.
- [49] A. Le Gal, X. Yang und M. Klüppel, *J. Chem. Phys.*, Nr. 123, p. 014704, 2005.
- [50] G. Heinrich und M. Klüppel, *Wear*, Nr. 265, p. 1052, 2008.
- [51] A. Le Gal und M. Klüppel, *J. Phys.: Condens. Matter*, Nr. 20, p. 015007, 2008.