

Mechanische Leistungssteigerung von Butadienkautschuken durch Modifizierung mit Carbon-Nanotubes

Diplomarbeit

von

Erwin Mach, BSc

erstellt am

Polymer Competence Center Leoben

eingereicht am

Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe

Montanuniversität Leoben, Österreich



Betreuung: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Zoltan Major
o.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold W. Lang

Begutachtung: Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont Gerald Pinter

Leoben, März 2010

DANKSAGUNG

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Menschen in meinem Umfeld nicht möglich gewesen. Besonderer Dank gilt in meinem Fall zwei Professoren, Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont Gerald Pinter und o.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold W. Lang, die sich trotz bürokratischer Distanz gemeinsam um die Betreuung, Korrektur und Begutachtung meiner Arbeit gekümmert haben.

Einen besonders fordernden und fördernden Einfluss auf mein Studium hatte mein Betreuer Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Zoltan Major, der mich inspirierte, aber meinen eigenen Weg gehen lies. Ich danke ihm für die interessante Zeit, auch lange über die offiziellen Arbeitszeiten hinaus.

Einer Person bin ich im Bezug auf diese Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet: Prof. Dr. Blaz Likozar. Er kam als für mich Fremder nach Leoben und ging als guter Freund. Seine Planung und Koordination unseres Projektes half mir zielgerichtet und so sehr effektiv arbeiten zu können.

Darüber hinaus möchte ich meinen Freunden und Kollegen, Andreas Buchner, Simon Gastl, Andreas Hausberger, Simeon Koch und Christoph Turk danken. Sie haben mich unterstützt, motiviert, mit mir Dampf abgelassen, gelernt, gefeiert, gelitten, geschwitzt, gestritten und gelacht. Aber auch bei allen anderen Kolleginnen und Kollegen am PCCL muss ich mich für das großartige Arbeitsklima und die vielen guten Ratschläge bedanken.

Natürlich wäre ich ohne die Unterstützung meiner Eltern, Erwin und Christina Mach, nicht einmal in die Position gekommen, diese Danksagung zu schreiben. Ich möchte mich bei Ihnen, meinem Bruder Michael und dem Rest meiner Familie für ihre unbeschreibliche Unterstützung bedanken.

Zu guter Letzt danke ich meiner süßen Freundin Eva Eidenberger. Sie akzeptiert mich wie ich bin, mit allen Schwächen und Fehlern und schafft es immer mich aufzuheitern. Ihr möchte ich diese Arbeit widmen.

Die vorliegende akademische Diplomarbeit wurde an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms K_{plus} des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

KURZFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Compounds aus Nitrilkautschuk (NBR) und hydriertem Nitrilkautschuk (HNBR) als Matrixmaterialien und Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) als aktive Füllstoffe hergestellt und im Hinblick auf ihre mechanischen und dynamisch-mechanischen Eigenschaften untersucht. Bei den eingesetzten Matrix-Elastomeren wurde zudem der Gehalt an Acrylnitril (ACN) variiert. In der ersten Phase wurden diese Matrizes im Verfahren der Feststoff-Compoundierung zunächst mit demselben Gehalt (20 m%) und derselben Type an MWCNTs gefüllt (Compounds Serie I). Die eingesetzten Charakterisierungsmethoden umfassten Zugversuche, dynamisch-mechanischen Analysen (DMA), Härtemessungen, Dichtemessungen und Differential Scanning Calorimetry (DSC). Je nach Elastomermatrix (ACN-Gehalt) wurden unterschiedliche Verbesserungen der Eigenschaften gefunden. Im Vergleich zur schlechtesten Elastomermatrix wurde beim besten Compound die Reißfestigkeit um 60 % gesteigert und erreichte einen Wert von 27 MPa bei über 200% Reißdehnung (25% bei schlechtester Matrix).

Für die zweite Phase (Compounds Serie II) wurde dann die Matrix des besten Compounds aus Serie I für weitere Untersuchungen zum Einfluss des MWCNT-Anteils (drei unterschiedliche Füllgrade) und der MWCNT-Kompatibilisierung (unkompatibilisiert vs. carboxy- und hydroxy-funktionalisiert) ausgewählt. Die Herstellung dieser Elastomer/MWCNT-Compounds erfolgte ebenfalls durch Feststoff-Compoundierung. Bereits ab 1 m% MWCNT-Anteil war eine signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erkennbar. Für das Compound mit einem Anteil von 20 m% an hydroxyl-funktionalisierten MWCNTs wurde ein ausgezeichneter Reißfestigkeitswert von 24 MPa ermittelt (Erhöhung um 400 % im Vergleich zur ungefüllten Matrix), wobei die Reißdehnung lediglich um 25 % abnahm (von 400 % auf 300 %). Während auch für die Eigenschaften Härte und Dichte erwartungsgemäß deutliche Veränderungen mit dem MWCNT-Anteil gefunden wurden, war kein Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen feststellbar. Ebenso führte die MWCNT-Kompatibilisierung zu keinem signifikanten Einfluss auf die ermittelten Eigenschaften.

ABSTRACT

Bulk compounding was used to produce compounds of nitrile rubber (NBR) and hydrogenated nitrile rubber (HNBR) with various acrylonitrile contents (ACN) as matrices and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as active fillers. These compounds were then investigated with regard to their mechanical and dynamic-mechanical properties. In Phase I of this Thesis (Compound Series I), these elastomer matrices were filled with the same type and amount (20 m%) of MWCNTs. The test and characterization program included tensile tests, dynamical-mechanical analysis (DMA) experiments, differential scanning calorimetry (DSC), Shore A hardness and density. Depending on the ACN content of the elastomer matrix, various improvements in properties were discovered. For example, the stress at break value for the best compound reached 27 MPa (which is 60 % higher than the corresponding value of the worst compound). The elongation at break achieved with the best compound was 200 %, compared to 25% for the worst compound.

For Phase II (Compound Series II), the matrix exhibiting the best performance in Phase I was selected for further investigations on the influence of the MWCNT type and of the MWCNT compatibilisation (uncompatibilised vs. hydroxy- and carboxy-compatibilised). As in Phase I, bulk compounding was used to produce the materials. Even for small amounts of MWCNT addition (1 m%), a significant increase in mechanical properties was determined. Most importantly, for the compound with 20 m% hydroxyl modified MWCNTs an outstanding value for the stress at break of 25 MPa was found. This corresponds to an increase of 400 % compared to the unfilled rubber. Simultaneously the elongation at break was reduced by just 25 % from 400 % to 300 %. While hardness and density values were also found to depend on the MWCNT content, as expected, no effect was detected for the glass transition temperature. Moreover, no significant influence of the MWCNT compatibilisation could be determined.

INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung	2
Kurzfassung	4
Abstract	5
Inhaltsverzeichnis	6
Einleitung und Zielsetzung	8
1. Grundlagen	10
1.1. Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR).....	10
1.1.1. Monomere	11
1.1.3. Acrylnitrilgehalt	13
1.1.5. Struktur.....	15
1.1.6. Eigenschaften.....	15
1.1.7. Vernetzungssysteme	17
1.1.8. Füllstoffe.....	18
1.2. Carbon Nanotubes (CNT).....	18
1.2.1. Eigenschaften	19
1.2.2. Struktur	20
1.2.3. Herstellung	21
1.2.4. Dispersion von CNTs.....	23
1.2.5. Oberflächenbehandlung von Carbon Nanotubes.....	24
2. Methodik und Experimentelles	25
2.1. Werkstoffe.....	26
2.1.1. Elastomermatrix	26
2.1.3. Compounds der Versuchsserie I	28
2.2. Prüfkörper	34
2.3. Härteprüfung	36

2.4.	Zugversuch	36
2.5.	Dynamisch-Mechanische Analyse	36
2.6.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	38
2.6.1.	Dichtemessung.....	39
3.	Ergebnisse und Diskussion.....	39
3.1.	Compounds Serie I	39
3.1.1.	Härtemessung	39
3.1.2.	Zugversuch.....	40
3.1.3.	Dynamisch-Mechanische Analyse.....	41
3.1.4.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	49
3.1.5.	Dichtemessung.....	50
3.2.	Gegenüberstellung der Compoundserie I und Matrixauswahl für die Compoundserie II.....	51
3.3.	Compounds Serie II	59
3.3.1.	Härteprüfung	59
3.3.2.	Zugversuch.....	60
3.3.3.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	61
3.4.	Dichtemessung	62
3.5.	Vergleich der Compounds Serie II: Verstärkungspotential von MWCNTs	63
4.	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	69
5.	Literaturverzeichnis	71

EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Der Begriff „nano“ wird in den letzten Jahren in vielen Bereichen der Technik vermehrt verwendet. Besonders Nanopartikel haben im letzten Jahrzehnt das Interesse der Ingenieure geweckt. Die treibende Kraft dabei ist die große Anzahl an möglichen Anwendungen. Angefangen vom Einsatz in Lebensmitteln [Borowski, 2006] über Nanoelektronik [Bachtold et al., 2001] und die mechanische Verstärkung von Werkstoffen [O'Connell, 2006] bis hin zur Medizin [Mirfakhrai et al., 2007] gibt es viele Ansatzpunkte.

In Elastomeren werden gewisse Nanopartikel, wie Ruße, schon lange eingesetzt [Röthemeyer und Sommer, 2001], sodass diese heute fast alltäglich geworden sind und teilweise auch so betrachtet werden. Im Gegensatz dazu wird anderen „Partikeln“ aus Kohlenstoff, wie Carbon Nanotubes (CNT) viel Potential nachgesagt. Carbon Nanotubes haben ausgezeichnete mechanische, elektrische, thermische und optische Eigenschaften [Baughman et al., 2002] und werden als vielversprechendes Verstärkungs- und aktives Füllmaterial angesehen [O'Connell, 2006]. Das große Problem in Zusammenhang mit CNTs war bislang deren Preis, jedoch werden diese durch neue Produktionsmethoden immer günstiger [Wang et al., 2002; Stelzer 2008]. Dementsprechend sind in den vergangenen Jahren einige Artikel über die verstärkende Wirkung von Carbon Nanotubes in Polymeren, sogenannte Nanocomposites, erschienen.

Einige Autoren haben sich auch mit Elastomeren als Matrix beschäftigt. So zum Beispiel Lu et al. [Lu et al., 2008], der die verstärkende Wirkung von sogenannten Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNTs) in hydrierter carboxylierter Acrylnitril-Butadien-Matrix untersuchte [Lu et al., 2008]. Bokobza [Bokobza, 2007] beschäftigte sich mit MWCNTs in Elastomermatrizes im Allgemeinen und im Vergleich mit anderen Nanofüllstoffen. Maiti et al. [Maiti et al., 2008] untersuchte den Einfluss verschiedener Füllstoffe auf die Füllstoff/Elastomer-Composites. Anhand dieser Artikel wurde versucht eine neue Möglichkeit der Kombination von CNTs und Elastomermatrix zu finden. Die Recherche hat ergeben, dass eine gute Dispersion und eine geringe Agglomeration der Partikel für eine verstärkende Wirkung von Füllstoffen sehr ausschlaggebend ist [Bokobza, 2007]. Bokobza präsentiert in ihrer Arbeit verschiedene Möglichkeiten Nanopartikel in der Matrix zu

dispergieren. Sie nennt unter anderem das Mischen in Lösungsmittel, im Feststoff oder durch Ultraschall. Darüber hinaus gibt es laut Bokobza [Bokobza, 2007] die Möglichkeit durch Funktionalisierung der CNT die Dispersion zu verbessern. Lu et al. [Lu et al., 2008] verwendet als einer der wenigen Autoren die Feststoff-Compoundierung. Da diese Art der Dispersion für die Industrie interessant ist, wurde sie für die vorliegende Arbeit als Mischungsvariante gewählt. Betrachtet man die vorher genannten Artikel und die dabei verwendeten Materialien, bietet sich Acrylnitril-Butadienkautschuk (NBR) als Matrixmaterial an. Yang et al. [Yang et al., 2007] haben sich zwar schon mit dem Thema Füllstoffe in hydrierten Nitrilkautschuk (HNBR) beschäftigt, dabei ihr Augenmerk aber eher auf preiswerte Materialien, wie Graphit oder Silikat, gelegt. Es wurde keine Arbeit gefunden, die allgemeine mechanische und dynamisch-mechanische Eigenschaften von Composites aus HNBR- bzw. NBR- Matrix gefüllt mit MWCNTs ((H)NBR/MWCNT) mit dem Acrylnitrilgehalt und dem Füllstoffgrad in Verbindung bringt.

Der Grundgedanke dieser Arbeit war es also, ein gutes Elastomer mit vielversprechenden aktiven Füllstoffen zu versehen um somit deren besondere Eigenschaften zu kombinieren. (Hydrierter) Acrylnitril Butadienkautschuk (H)NBR ist ein Spezialelastomer mit guten mechanischen Eigenschaften, guten Hochtemperatureigenschaften, geringem Abrieb und Resistenz gegen viele Kraftstoffe und Öle [Röthemeyer und Sommer, 2001]. Durch die Beimengung der aktiven MWCNTs sollte sich daher ein Werkstoff mit viel Potential ergeben.

Die anderen Autoren haben schon wichtige grundsätzliche Untersuchungen zu den mechanischen und thermomechanischen Eigenschaftsveränderungen bei anderen Matrixwerkstoffen durchgeführt. Dort soll auch mit diesem Matrixmaterial angeschlossen werden. Das Ziel dieser Arbeit ist es, diese Werkstoffkombination qualitativ und quantitativ zu bewerten und das Potential der Eigenschaftsverbesserungen durch die Kombination der oben erwähnten Werkstoffe zu ermitteln.

1. GRUNDLAGEN

1.1. Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)

Ausgangsmaterialien für den Acrylnitril Butadien Kautschuk (NBR), auch Nitrilkautschuk genannt, sind Butadien und Acrylnitril. Der Werkstoff wurde zum 1930 von E. Konrad und E. Tschunkur in den Farbenfabriken Bayer entwickelt [Konrad und Tschunkur, 1930]. Der Kautschuk hat eine ungesättigte Hauptkette und mit aktiven Füllstoffen versehen gute mechanische Eigenschaften, vor allem aber eine herausragende Öl- und Kraftstoffbeständigkeit, welche seine Haupteinsatzgebiete bestimmt. NBR wird zum Beispiel zur Herstellung von Gummiprodukten in der KFZ- oder der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Ein weiterer Einsatzbereich ist als Bindemittel bei der Herstellung von Tauchprodukten in Form von Latex gegeben [Röthemeyer und Sommer, 2001].

NBR wird in vielen Variationen mit einem Acrylnitrilgehalt zwischen 18 und 51 Gewichtsprozent (m%) produziert und beruht auf der in Abbildung 1.1 dargestellten chemischen Grundstruktur [Hofmann, 1980]:

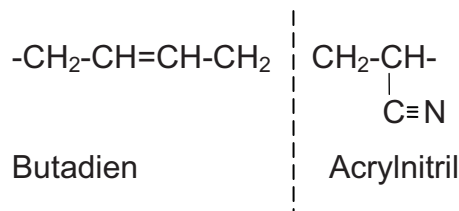


Abbildung 1.1: Einheit des Acrylnitril-Butadien-Kautschuks.

Der chemische Aufbau der Polymerkette ist wegen seiner Polarität der ausschlaggebende Grund für die Ölbeständigkeit. Nitrilkautschuk wird in Emulsion radikalisch polymerisiert. Es werden dabei sowohl Warm- als auch Kaltpolymerisation verwendet, wobei die kalte Herstellmethode favorisiert wird, da die Ketten weniger zur Verzweigung neigen. NBR mit gleichem Acrylnitrilgehalt aber unterschiedlicher Viskosität kann als arteigener Weichmacher verwendet werden. Bei der Polymerisation vernetzt der beigemengte Kautschuk mit der Matrix und hat somit eine geringe Flüchtigkeit [Hofmann, 1980].

1.1.1. Monomere

Butadien

Butadien ist als Ausgangsmaterial für viele Kautschukprodukte, vor allem auf Grund seines Copolymerisats mit Styrol unter anderem zur Reifenherstellung, aus der heutigen Industrie nicht mehr wegzudenken. Butadien wurde früher durch einen synthetischen Aufbau aus C₂-Elementen hergestellt. Heutzutage bedient man sich des C₄-Schnitts beim Naphta Krack-prozess. Durch Dehydrierung ist es möglich n-Butan bzw. n-Buten in Butadien umzuwandeln. Mittlerweile achtet man darauf, dass schon große Mengen Butadien beim C₄-Schnitt vorliegen die man durch extraktive Destillation gewinnen kann [Hofmann, 1980].

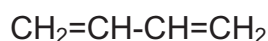


Abbildung 1.2: Monomereinheit des Butadiens.

Acrylnitril

Nach der Verwendung vieler unterschiedlicher Methoden in der Vergangenheit hat sich heute das sogenannte Sohio-Verfahren durchgesetzt, da es eine sehr wirtschaftliche Herstellung von Acrylnitril (ACN) ermöglicht [Hofmann, 1980].

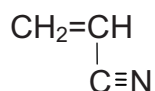


Abbildung 1.3: Monomereinheit des Acrylnitril.

Dieses einstufige Sohio-Verfahren, benannt nach der Standard Oil of Ohio, synthetisiert ACN aus Propylen, Ammoniak und Luft in Gegenwart von Wasserdampf unter katalytischen Bedingungen [Röthemeyer und Sommer, 2001].

1.1.2. NBR Typen

Es gibt mannigfaltige Variationen von NBR. Die wichtigsten Parameter für die Variationsmöglichkeiten sind [Hofmann, 1980]:

- Acrylnitrilgehalt (18-51 %)
- Polymerisationstemperatur
- Regler (Einfluss auf Viskosität/Verhaltensverhalten)
- Stabilisatoren (Lagerstabilität)
- Vorvernetzung (Verhaltensverhalten)
- Einarbeitung reaktiver Gruppen (Latex)
- Weichmacher
- Verschnitt mit PVC.

Darüber hinaus gibt es noch die Möglichkeit die Molmasse, Molmassenverteilung, den Verzweigungsgrad und die Lieferform zu variieren [Röthemeyer und Sommer, 2001].

Hydrierter Nitrilkautschuk (HNBR)

Hydrierter Nitrilkautschuk (HNBR) ist eine spezielle Type von NBR. Wie der Name schon impliziert, wird er durch katalytische Hydrierung von Nitrilkautschuk hergestellt. Dementsprechend hat HNBR aufgrund seiner geringeren Anzahl an Doppelbindungen eine höhere Ozon-, Witterungs- und Hitzebeständigkeit. Neben den guten Eigenschaften des NBR bezogen auf die Öl- und Kraftstoffbeständigkeit ergibt sich dadurch ein gutes Temperaturverhalten im Bereich von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), der eine gesättigte Hauptkette besitzt. Das bedeutet HNBR kann im Dauereinsatz bis 125°C und kurzzeitig bis 180°C eingesetzt werden. Die Kälteflexibilität des HNBR ist schlechter als die von NBR, wobei diese durch die richtige Wahl an Weichmachern verbessert werden kann. Die positiven Einflüsse der Hydrierung sind einerseits das gute Abriebverhalten von HNBR und darüber hinaus die zusätzliche Beständigkeit gegen schwefelwasserstoffhaltige Öle [Röthemeyer und Sommer, 2001].

Die selektive Hydrierung kann vollständig oder partiell durchgeführt werden. Ab weniger als ein Prozent Doppelbindungsgehalt spricht man von vollständiger Hydrierung [lanxess.com]. Der Prozess wird so gesteuert, dass nur die Doppelbindung, aber nicht die ACN-Gruppe reduziert wird. Partiiell hydrierte HNBRs haben grundsätzlich einen Doppelbindungsgehalt von 1-10 % [Röthemeyer und Sommer, 2001], jedoch bietet die Firma Lanxess (LANXESS Deutschland GmbH, D) auch ein Produkt mit 18 % Doppelbindungen [lanxess.com].

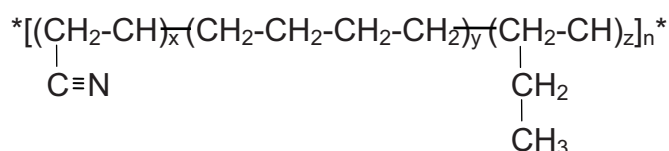


Abbildung 1.4: Aufbau des vollständig hydrierten NBR.

Abhängig vom Grad der Hydrierung muss das Vernetzungssystem gewählt werden. Vollhydrierter HNBR kann nur mit Peroxiden, teilhydrierter auch mit Schwefel vernetzt werden. Das Temperaturverhalten ist vom Hydrierungsgrad und dem Vernetzungssystem abhängig. Peroxidvernetzte Systeme haben eine höhere Temperaturbeständigkeit als schwefelvernetzte und mit dem Grad der Hydrierung steigt die Temperaturbeständigkeit. Der Glasübergang von HNBR liegt bei höheren Temperaturen als der von NBR.

1.1.3. Acrylnitrilgehalt

Der wichtigste Unterschied zwischen NBR und anderen Dienkautschuken ist der Baustein Acrylnitril. Die Eigenschaften des Elastomers werden dadurch maßgeblich beeinflusst. So bestimmt der Gehalt an ACN einerseits die stark von der Glasübergangstemperatur abhängigen viskoelastischen Eigenschaften und andererseits die Beständigkeit. Copolymerisate der beiden Monomere sind in jedem Verhältnis möglich [Röthemeyer und Sommer, 2001].

Tabelle 1.1: Einfluss des steigenden Acrylnitrilgehalts auf die Elastomereigenschaften [Röthemeyer und Sommer, 2001].

Elastomereigenschaften	Acrylnitrilgehalt (18 % - 48 %)
Kraftstoff-, Ölbeständigkeit	nimmt zu
Gaspermeabilität	nimmt ab
Kälteflexibilität	nimmt ab
Dichte	nimmt zu
Modul, Härte	nimmt zu
Reißfestigkeit	nimmt zu
Elastizität	nimmt ab
Bleibende Verormung	nimmt ab
Abriebwiderstand	nimmt zu
Alterungsbeständigkeit	nimmt zu

Die Glasübergangstemperaturen (T_g) liegen für Butadienkautschuk (BR) bei -90°C und für Acrylnitril bei 90°C . Aufgrund dieser so unterschiedlichen Werte ergibt sich der große Einfluss des ACN auf die Lage des Glasübergangsbereichs, der mit zunehmenden ACN-Anteil steigt. Unter Berücksichtigung der Konformation und des Prozentsatzes an ACN ergibt sich nach der Gibbs-Di Marzio Regel für NBR mit 38 % ACN-Gehalt ein T_g von -17°C . Dieser im Vergleich zu anderen Dienkautschuken hohe T_g wirkt sich nachteilig auf u.a. die Kälteflexibilität oder die Elastizität aus [Röthemeyer und Sommer, 2001].

NBR mit steigendem ACN-Gehalt hat vermehrt thermoplastische Eigenschaften, was sich positiv auf die Verarbeitbarkeit auswirkt. Darüber hinaus nimmt die Polarität des Elastomers zu. Dies steigert einerseits die Quellbeständigkeit gegenüber gewissen Medien und verbessert die Verträglichkeit mit polaren Weichmachern bzw. Füllstoffen. Gleichzeitig nehmen die Löslichkeit und Gasdurchlässigkeit mit höherem ACN-Anteil ab [Hofmann, 1980].

1.1.4. Polymerisationstemperatur

Die Polymerisationstemperatur wirkt sich auf die Verzweigungen des Elastomers maßgeblich aus. Kaltpolymerisate haben weniger Verzweigungen der Polymerketten als Warmpolymerisate aber eine engere Molmassenverteilung. Die Polymerisationstemperatur wirkt sich dementsprechend neben der Viskosität stark auf die Verarbeitungseigenschaften des NBR aus [Hofmann, 1980]. Unabhängig von der Polymerisationstemperatur bilden sich ab Umsätzen von 70 % auch Verzweigungen, weshalb die Polymerisation unterhalb dieser Umsätze gestoppt wird. Darüber hinaus ist die Konfiguration der Isomere im Elastomer nur von der Polymerisationstemperatur abhängig [Röthemeyer und Sommer, 2001].

1.1.5. Struktur

Nitrilkautschuk ist ein amorpher Werkstoff der dementsprechend weder ungedehnt noch unter Dehnung zu Kristallisation neigt. Einen großen Einfluss auf die Monomersequenzverteilung und die Konfiguration der Isomere hat dabei die Polymerisationstemperatur [Hofmann, 1980]. Grundsätzlich hat NBR aufgrund der Emulsionspolymerisation eine breite Molmassenverteilung (MMV). Kaltpolymerisate aus ACN und BR jedoch neigen zu engeren MMV und einer geringeren Anzahl an Verzweigungen. Die Breite der MMV kann darüber hinaus auch unter Zuhilfenahme von Reglern eingestellt werden. Die mittlere Molmasse (M_n) der Polymerisate liegt zwischen 80000 und 111000 Dalton [Röthemeyer und Sommer, 2001].

1.1.6. Eigenschaften

NBR-Vulkanisate werden dort eingesetzt wo neben guten mechanischen Eigenschaften zusätzlich Kraftstoff-, Öl-, Alterungs-, Wärme und Abriebbeständigkeit gefordert sind [Hofmann, 1980]. Grundsätzlich existieren NBR im Härtebereich von 40 bis 95 Shore A und durch optimale Füllung ist eine Reißfestigkeit von 30 MPa möglich. Diese nimmt mit steigender Temperatur relativ stark ab, stärker als bei anderen ölbeständigen Elastomeren. Der

Druckverformungsrest und das Kälteverhalten nimmt mit steigendem ACN-Gehalt ab, die Ölbeständigkeit jedoch zu. Im Kurzzeit-Einsatz können NBR-Produkte bis 130°C und langfristig bis 100°C eingesetzt werden. Besonders stabil sind die Elastomere im Einsatz in heißen Fluiden, da aufgrund des geringen Sauerstoffgehalts die Alterung langsamer abläuft. Der T_g von NBR liegt höher als der T_g anderer Dienkautschuke woraus sich eine geringere Gasdurchlässigkeit ergibt, die mit steigendem ACN-Gehalt weiter abnimmt. Bei höherem Acrylnitrilgehalt (ca. 38 %) liegt die Gaspermeabilität in einem Bereich knapp unter den Butylkautschuken [Röthemeyer und Sommer, 2001]. Nitrilkautschuk hat jedoch eine hohe Permeabilität gegenüber Kraftstoffen [Hofmann, 1980].

Die Polarität des Werkstoffes bewirkt eine höhere elektrische Leitfähigkeit, weshalb das Elastomer kaum für elektrisch isolierende Artikel verwendet wird [Hofmann, 1980].

Aufgrund des amorphen Charakters von NBR und der dadurch nicht vorhandenen Kristallisation haben Vulkanisate schlechte mechanische Eigenschaften und eine geringe Festigkeit. Diese ist durch die Verwendung geeigneter Füllstoffe zu verbessern. Die optimale Reißfestigkeit liegt bei 70-80 Shore A über 25 MPa. NBR-Vulkanisate weisen einen um ca. 15 % höheren Abriebwiderstand als vergleichbare SBR-Vulkanisate auf. NBR mit geringem ACN-Gehalt können durch geeignete Modifikation relativ gute elastische Eigenschaften aufweisen, aber Elastomere mit hohem Anteil an ACN sind wenig elastisch [Hofmann, 1980].

Tabelle 1.2: Vergleich von NBR-Elastomeren und Elastomeren aus unpolaren Dienkautschuken [Röthemeyer und Sommer, 2001].

Vorteile	Nachteile
Gute Beständigkeit gegen unpolare und schwachpolare Kohlenwasserstoffe und Fette	Geringe Kälteflexibilität
Gute anerobe Wärmebeständigkeit	Geringe Elastizität
Bessere Heißluftbeständigkeit als Naturkautschuk (NR) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)	Ozon- und Witterungsbeständigkeit schlechter als NR und SBR
Niedrige Gasdurchlässigkeit	Unbeständig gegen Amine, Ketone, Ester, Phosphatester und starke Säuren
Hohe Dämpfung	
antistatisch	

1.1.7. Vernetzungssysteme

Nitrilkautschuk kann sowohl mit Peroxid als auch Schwefel-Beschleuniger-Systemen vulkanisiert werden. Peroxidvernetzung verleiht dem Vulkanisat bessere thermische Beständigkeit dennoch wird die Vernetzung mit Schwefel bevorzugt. Dieser ist jedoch mit zunehmendem ACN-Gehalt schlechter löslich und neigt zum Ausblühen. Um dies zu verhindern verwendet man unlöslichen Schwefel oder Schwefelspender. Die Aktivierung der Vernetzung erfolgt im Fall von Schwefel durch ZnO und Stearinsäure.

Darüber hinaus eignet sich NBR zur Herstellung von Hartgummi mit hoher Öl- und Temperaturbeständigkeit [Röthemeyer und Sommer, 2001].

1.1.8. Füllstoffe

Wie bereits erwähnt ist es notwendig NBR mit aktiven Füllstoffen und Weichmachern zu versehen, um geeignete Elastizität und Festigkeit zu erreichen. Durch den Einsatz von wenig ACN und Ester- oder Ätherweichmachern sowie wenig aktiven Rußen lassen sich relativ hohe Elastizitätswerte einstellen [Hofmann, 1980].

Als Füllstoff kann beinahe die gesamte Palette an Rußen und hellen Füllstoffen verwendet werden. Aktive Ruße ergeben bezüglich Abriebwiderstand und Festigkeit ein ähnliches Wertenniveau wie SBR. Die mechanischen Eigenschaften von Vulkanisaten mit Rußen mittlerer Aktivität ergeben für die meisten Anwendungen ausreichende mechanische Eigenschaften und lassen sich gut verarbeiten. Ruße bewirken im Allgemeinen einen geringeren Druckverformungsrest als helle Füllstoffe mit vergleichbarer Aktivität [Röthemeyer und Sommer, 2001].

Aktive helle Füllstoffe haben einen positiven Einfluss auf die Heißalterung. Kieselsäure wird zur Verbesserung des Weiterreißwiderstandes verwendet. Inaktive Füllstoffe verringern die Quellung weiter, wirken sich aber nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften aus [Röthemeyer und Sommer, 2001].

1.2. Carbon Nanotubes (CNT)

Carbon Nanotubes sind eine besondere Art der Fullerene. Neben z.B. Diamant, Graphit und den anderen Fullerenen sind sie eine weitere Allotropie des Kohlenstoffs und wurden 1991 von Sumio Iijima entdeckt [O'Connell, 2006]. Iijima fand heraus, dass ihre Morphologie der einer zusammengerollten Graphen-Schicht mit offenen Enden entspricht [Iijima, 1999].

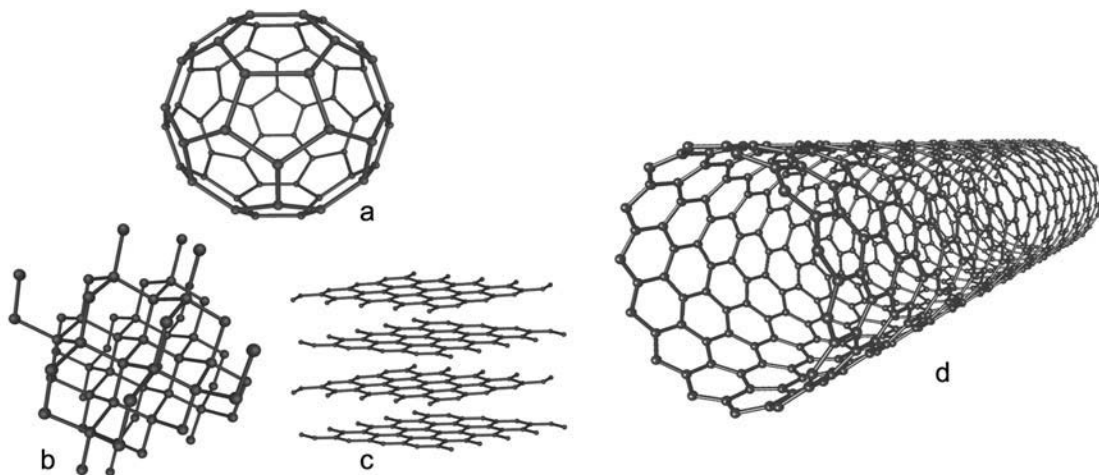


Abbildung 1.5: Die vier Allotropen Formen des Kohlenstoffs: (a) Buckminsterfullerene, (b) Diamant, (c) Graphit, (d) Nanotube (Quelle: mstroeck).

Grundsätzlich unterscheidet man Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNT) und Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNT), die sich nicht nur in ihrer Schichtanzahl unterscheiden, sondern auch in ihren Abmessungen [O'Connell, 2006].

1.2.1. Eigenschaften

CNTs, mit ihren guten mechanischen Eigenschaften, eignen sich als Füllstoffe und verbessern die mechanischen Eigenschaften der Compounds. Sie selbst haben einen E-Modul von rund 1 TPa und eine Bruchfestigkeit im Bereich von 200 GPa. Die E-Modulwerte liegen eine Zehnerpotenz über Stahl und das bei einer Dichte von 1,3-2,0 kg/m³ [O'Connell, 2006]. Genaue Werte können der Tabelle 2 entnommen werden. Die Reißdehnung ist sehr unterschiedlich und geht von 6 % bei SWCNT bis zu 30 % bei Doublewalled Carbon Nanotubes [O'Connell, 2006].

Tabelle 1.3: Grundlegende Eigenschaften faseriger Nanopartikel (Stelzer, 2008).

Partikeltyp	SWCNT	MWCNT
Durchmesser [nm]	< 3	10 - 100
Länge [μm]	< 20	1 – 15
Spezifische Oberfläche [m^2/g]	~ 1300	100 – 600
Dichte [g/cm^3]	1,33 – 1,40	1,50 – 2,25
E-Modul [GPa]	~ 1000	200- 1000
Reißfestigkeit [GPa]	~ 50	10-60

1.2.2. Struktur

Iijima entdeckte als Erster, dass Carbon Nanotubes sich aus ein oder mehreren Schichten zylindrisch angeordneter, sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome zusammensetzen. Die Nanotubes können dabei unterschiedliche Chiralitäten und Helizitäten aufweisen. Allgemein haben sie eine wabenartige Struktur aus Sechsecken und jeweils drei Bindungspartner [O'Connell, 2006]. Die mehrschichtigen Nanotubes (MWCNT) sind dabei mehrere einwandige Nanotubes, die ineinander liegen. Bestimmend für die Geometrie ist der sehr große Formfaktor von rund 1000:1 [Harris, 1999]. Heutzutage gibt es verschiedene Arten von Nanotubes. Grundsätzlich unterscheidet man drei Typen (s. Abb. 6) [Stelzer, 2008]:

- Singlewalled Carbon Nanotubes (SWCNT)
- Doublewalled Carbon Nanotubes (DWCNT)
- Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNT)

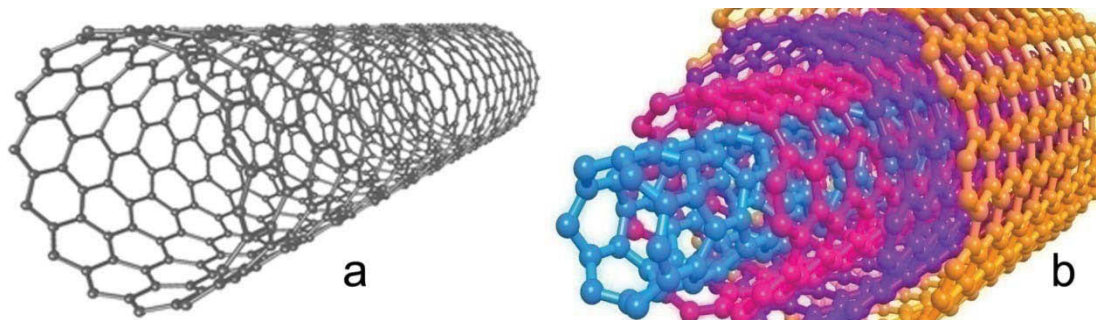


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung von (a) SWCNT und b) MWCNT (Quelle: [Stelzer, 2008] bzw. www.crystalsoftcorp.com).

Iijima machte bei seiner Entdeckung der CNT auf die verschiedenen Chiralitäten der CNTs aufmerksam [Iijima, 1999]. Man unterscheidet dabei zwischen der chiralen- (s. Abb. 1.7 (a)), der Sessel- (s. Abb. 1.7 (b)) und der ZigZag Konfiguration (s. Abb. 1.7 (c)) [Stelzer, 2008].

Über diese Grundunterscheidungsarten hinaus wurden in den letzten Jahren noch andere CNTs entwickelt. Es gibt diese auch mit geschlossenen Enden bzw. teilweise auch mit Flüssigkeiten gefüllte CNTs [Stelzer, 2008].

1.2.3. Herstellung

Seit ihrer Entdeckung 1991 hat sich die Herstellung von CNTs weiterentwickelt. Die Anforderungen der Industrie an hohe Ausbeute bei der Herstellung und Reinheit bzw. Gleichmäßigkeit für die Anwendung können im Großen und Ganzen erfüllt werden. Die Kontrollierbarkeit bzw. Einstellung einiger Faktoren wie Chiralität oder geringe Streuung des Durchmessers stellt die Hersteller dennoch vor einige Schwierigkeiten [O'Connell, 2006].

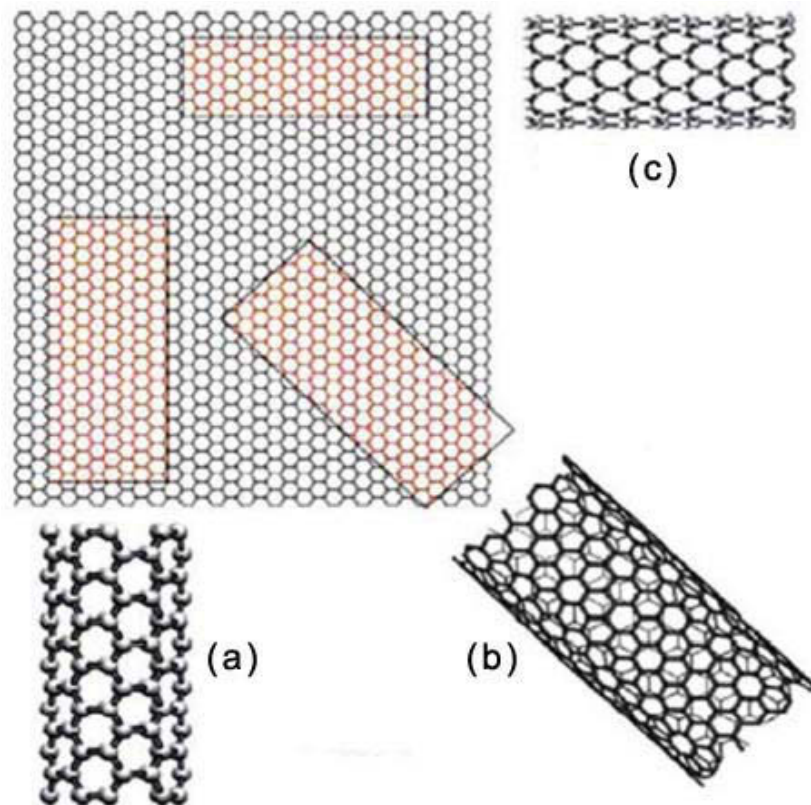


Abbildung 1.7: Benennungsschema für Nanotubes: (a) chirale Konfiguration, (b) Sessel-Konfiguration, (c) ZigZag-Konfiguration (Quelle: Tjong et al., 2006).

Hergestellt werden die CNTs u.a. nach folgenden Verfahren [O'Connell, 2006]:

- Arc discharge synthesis
- Laser ablation synthesis
- Chemical vapor deposition
- High-pressure carbon monoxide synthesis
- Flame synthesis
- PECVD synthesis

Grundsätzlich kann man die Herstellung aber auf wenige Faktoren beschränken die unbedingt notwendig sind. Man benötigt einen aktiven Katalysator, eine Kohlenstoffquelle und ausreichend Energie [O'Connell, 2006].

1.2.4. Dispersion von CNTs

Wie bei anderen Nanofüllstoffen auch, neigen SWCNTs zur Bildung von Agglomeraten, mit Durchmessern von 5 bis 10 nm und von Fachwerken mit hexagonaler Struktur. Die größte Herausforderung ist es deshalb den Van der Waals-Kräften entgegenzuwirken um gute Dispersion zu erreichen [Girifalco et al., 2000]. Die starken Van der Waals-Kräfte entstehen aufgrund der äußerst großen spezifischen Oberfläche der CNTs, die aber einen wichtigen Aspekt für die verstärkende Wirkung von CNTs darstellt. Unfunktionalisierte CNTs haben keine ausreichende Grenzflächenhaftung zwischen CNTs und Matrix im Gegensatz zu den vorhandenen Van der Waals-Kräften. Darüber hinaus müssen die spaghettiartigen Verschlaufungen der CNTs untereinander beachtet werden die die Dispersion zusätzlich beeinträchtigen [Stelzer, 2008].

MWCNTs neigen im Gegensatz dazu nicht zu Agglomeraten, außer bei sehr hohen Konzentrationen [Hussain et al., 2006]. Ihre verstärkende Wirkung ist aber auch geringer als die der SWCNTs. Die meisten Composites werden in Lösung hergestellt. Dabei hat sich die Ultraschallbehandlung als sehr hilfreich herauskristallisiert um eine gute Dispersion zu erreichen. Man muss aber beachten, dass die Ultraschallbehandlung Defekte in der Kohlenstoffstruktur hervorruft. Es kann bis hin zur Zerstörung und der damit verbundenen Verkürzung von Nanotubes führen. Im schlimmsten Fall bildet sich amorpher Kohlenstoff [Girifalco et al., 2000]. Die Nebeneffekte bis hin zur Verringerung des Molekulargewichts von Polymeren dürfen des Weiteren nicht unberücksichtigt bleiben [O'Connell, 2006].

Um dieses Problem zu umgehen verwendet man die in situ Polymerisation um die Dispersion zu verbessern, wie zum Beispiel Huang bei Polypropylen [Huang et al., 2003]. Dabei wird hauptsächlich die elektromechanische Polymerisation in Lösung verwendet [O'Connell, 2006]. Oberflächenaktivierte Carbonanotubes mit Carboxylgruppen (z.B. CNT-COOH) wurden dazu verwendet, eine noch bessere Copolymerisation zu erreichen. Dies wirkte sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften wie E-Modul und Bruchfestigkeit aber auch die thermische Stabilität aus [Gao et al., 2005].

Um die Dispersion in den Lösungsmitteln oder anderen Flüssigkeiten zu verbessern werden CNTs auch funktionalisiert. Das bedeutet, dass diese Tubes in Säuren oxidiert werden woraufhin sich sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen (-OH oder -COOH) an der Oberfläche anlagern [Zhang et al., 2004]. Dabei können sowohl die Seitenwand aber auch die Enden funktionalisiert werden [O'Connell, 2006].

1.2.5. Oberflächenbehandlung von Carbon Nanotubes

Wie oben erwähnt, gibt es Modifikationen der CNTs. Dabei werden diese durch verschiedene Verfahren oberflächenbehandelt um einerseits die Van der Waals-Kräfte zwischen den CNTs zu verringern und gleichermaßen die Haftung zwischen Matrix und Füllstoff zu verbessern [Ozin und Arsenault, 2005]. Grundsätzlich ist es bei allen Füllstoffen notwendig, Fehler an der Oberfläche auszunutzen um dort ein Anlagern der Matrix zu ermöglichen [Röthemeyer und Sommer, 2001]. Dabei können einerseits schon vorhandene Fehler ausgenutzt und andererseits beabsichtigt Fehler eingebracht werden. Die durch eingebrachte Fehler hervorgerufenen Eigenschaftsverluste sind nicht signifikant im Gegensatz zur verstärkenden Wirkung durch die kovalente Bindung zwischen CNTs und Matrix. Die Spannungsübertragung verbessert sich um mehr als eine Größenordnung wenn nur ein Prozent der Kohlenstoffatome eine kovalente Bindung mit der Matrix eingehen [Stelzer, 2008].

Der erste Schritt der Funktionalisierung ist die Oxidation der Oberfläche. Ihr Ziel ist es sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen an der Oberfläche zu erhalten [Zhang et al., 2004]. Dafür werden die Oxidation in saurer Lösung, trockenen Oxidation in Sauerstoff oder anodische Oxidation verwendet [Stelzer, 2008].

Die dadurch entstandenen Carboxyl- (COOH) bzw. Hydroxy-Gruppen (OH) reichen aus, um eine gut dispergierte Einbindung in der Matrix zu gewährleisten [O'Connell, 2006]. Dennoch werden die CNTs teilweise noch durch kovalente Anbindung von z.B. Aminen an diese Gruppen weiter modifiziert. Als zerstörungsfreie Verfahren zur guten Dispersion werden die Plasmabehandlung [Stelzer, 2008] oder die Fluorierung der CNTs angewendet [O'Connell, 2006].

Andere Verfahren sind die Umwicklung der CNTs mit hochmolekularen Polymeren oder eine Oberflächenbehandlung von MWCNTs mit Silikon [Stelzer, 2008].

Nicht zu vernachlässigen ist die Berücksichtigung der Oberflächenmodifikation bei vernetzenden Matrizen. Natürlich werden die Füllstoffe mit positivem Effekt auf die mechanischen Eigenschaften chemisch eingebunden, aber dadurch kann sich die Vernetzungsdichte der Matrix verändern, was eine Verschiebung des T_g hervorrufen kann [Stelzer, 2008].

2. METHODIK UND EXPERIMENTELLES

In dieser Arbeit soll das Potential der Verstärkung von Werkstoffen durch die Verwendung von MWCNTs bestimmt werden. In Phase I der Untersuchungen wurde der Typ und die Menge der MWCNTs für alle Compounds beibehalten (s. Tab. 2.4) und die Matrix (s. Tabelle 2.2) variiert. Die unterschiedlichen Matrices unterscheiden sich hauptsächlich anhand ihrer Acrylnitrilgehalte. Dementsprechend war eines der Ziele der Versuchsserie I, den Einfluss der MWCNTs in Abhängigkeit des Acrylnitrilgehalts zu eruieren (s. Abschnitt 3.2). Ihr mechanisches Verhalten soll anhand verschiedener Versuche verglichen werden. Hierfür wurden der Zugversuch, die DMA, die DSC, die Dichte- und die Härtemessung als vergleichende Experimente herangezogen. Anhand der ermittelten Daten aus diesen Versuchen sollte einerseits der Einfluss des ACN-Gehalts und dann das Compound mit dem besten Potential ermittelt werden.

Nach der Festlegung auf ein Elastomer als Matrixmaterial (s. Abschnitt 3.2) durch die Versuche in Phase I, wurde dieses mit verschiedenen MWCNTs unterschiedlicher Funktionalisierung (s. Tab. 2.2) und unterschiedlicher Füllgrade gefüllt (s. Tab. 2.4). Das Ziel war es den Einfluss dieser Funktionalisierungen bzw. des Füllgrades zu ermitteln (s. Abschnitt 3.4) und damit das Potential von MWCNTs als aktive Füllstoffe aufzuzeigen. Hierbei wurde auch anhand der oben genannten Versuche verglichen. Der methodische Ansatz dieser Arbeit ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1: Überblick über die Gliederung der Versuche.

Compounds Serie I		Compounds Serie II	
Variation der Elastomermatrix bei gleichem Füllgrad und MWCNT-Typ		Variation des Anteils und der Funktionalisierung der MWCNT	
Versuche	Analyse der Ergebnisse	Versuche	Analyse der Ergebnisse
<ul style="list-style-type: none"> - Härte - Zug - DMA - DSC - Dichte 	Auswahl der vielversprechendsten Elastomermatrix	<ul style="list-style-type: none"> - Härte - Zug - DMA - DSC - Dichte 	Bestimmung der Eigenschaften und des Verbesserungspotentials

2.1. Werkstoffe

Der Werkstoff Nitrilkautschuk (NBR) mit einem Acrylnitrilgehalt zwischen 0–39 m% wurde von der Semperit Technische Produkte GmbH (Wimpassing, A) bereitgestellt. Hydrierter Nitrilkautschuk (HNBR) mit einem Acrylnitrilgehalt zwischen 21–39 m% stellte die Firma Erwin Mach Gummitechnik GmbH (Hirm, A) zur Verfügung. Die Firma Cheap Tubes Inc. (USA) stellte die Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) als Pulver (MWCNT Gehalt von 90 m%) bereit. Die restlichen zur Herstellung der Compounds verwendeten Chemikalien kamen ebenfalls von der Firma Erwin Mach Gummitechnik GmbH (Hirm, A).

2.1.1. Elastomermatrix

Als Materialien für die Matrix wurden vier NBR- und vier HNBR-Matrizes verwendet. Sowohl bei der Versuchsserie I (NBR-Matrizes) als auch bei der Versuchsserie II (HNBR-Matrizes) wurden drei Materialien eines Herstellers und ein Referenzmaterial eines anderen Herstellers getestet. Diese Materialien haben zusätzlich einen unterschiedlichen Acrylnitrilgehalt um dessen möglichen Einfluss zu eruieren.

Tabelle 2.2: Die verwendeten Matrixmaterialien.

Bezeichnung	Elastomer	ACN [wt%]	Hersteller
Europrene N1945 GRN	NBR	19	Polimeri Europa
Ker N29	NBR	29	Synthos Dwory
Europrene N 3345	NBR	33	Polimeri Europa
Europrene N 3945	NBR	39	Polimeri Europa
Therban LT 2007	HNBR	21	Lanxess
Therban A 3407	HNBR	34	Lanxess
Zetpol 2020	HNBR	36.2	Zeon Chemicals
Therban A3907	HNBR	39	Lanxess

2.1.2. Füllstoffe

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene MWCNTs als Füllstoffe für die Herstellung der Compounds herangezogen. Dabei handelt es sich um eine Type ohne funktionelle Gruppen und zwei Typen mit funktionellen Gruppen (OH- und COOH-funktionalisiert, s. Tab. 2.3).

Tabelle 2.3: Überblick und Bezeichnung der verwendeten MWCNTs.

Bezeichnung	Aspektverhältnis	Kompatibilisierung
MWCNT	1000:1	---
MWCNT-OH	1000:1	-OH
MWCNT-COOH	1000:1	-COOH

2.1.3. Compounds der Versuchsserie I

Mischung

Als Compounds Serie I werden in dieser Arbeit die Mischungen aus verschiedenen Matrixmaterialien mit derselben Type und gleichem Füllgrad an MWCNTs bezeichnet. Die meisten Autoren stellen die Compounds Serie I in Latex [Yang et al., 2007] oder in Lösung her. Um eine praxisnahe Relevanz zu erhalten wurden die Materialien für diese Arbeit als Feststoffe gemischt, wodurch auch eine gute Dispersion erreicht wurde (s. Abb. 2.3 bzw. 2.4). Die MWCNTs wurden dafür 30 min bei 100°C in einem internen Mischer der Type Brabender Plasti-Corder PLD-Type 651 (C.W. Brabender GmbH, D), ausgestattet mit einem W 50 C Messkneteter, direkt in die Matrices gemischt. Dabei war das Verhältnis der verwendeten Materialien 30 g MWCNTs pro 100 g Kautschuk (s. Tab. 2.4).

Für die Testserie der Compounds Serie I wurden die Materialien nicht mit einem komplexen Vernetzungssystem versehen. Um den Einfluss von Additiven, Füllstoffen und Chemikalien zu minimieren wurden die (H)NBR/MWCNT-Compounds nur mit Peroxid versehen. Dieses Dicumyl Peroxid wurde auf einem Mischwalzwerk (Buzuluk, CZ, s. Abb. 2.1) bei der Firma Erwin Mach Gummitechnik (Hirm, A) in die Mischungen eingebracht.



Abbildung 2.1: Walzwerk bei Fa. Erwin Mach Gummitechnik (Hirm, A).

Dabei entfielen auf 130 g Mischung (100 g (H)NBR und 30 g MWCNT) 15 g Peroxid (s. Tab. 2.3). Dieses Peroxid wurde am Walzwerk 8 min bei 45°C in das System eingemischt. Die Rezeptur für die Compounds Serie I kann Tabelle 2.4 entnommen werden.

Tabelle 2.4: Rezept des Vernetzungssystems für die Compounds Serie I.

Werkstoff	Menge [phr] ²	m% ³
(Hydrierter) Acrylnitril Butadien Kautschuk ((H)NBR)	100	
Dicumylperoxid (DCP) ¹	15	
Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT)	30	20

¹PEROXAN DC-P+

²„parts hundred rubber“ (=Teile pro 100 Teilen Gummi)

³Gewichtsprozent

Vernetzung

Um einen guten Vernetzungsgrad der Prüfkörper zu erreichen wurden nach Fertigstellung der Rohmischungen diese zwölf Minuten in ein Platte/Platte-Rheometer „MDR 2000“ (Monsanto Alpha Technologies, USA) eingebracht. Danach wurden aus den erhaltenen Rheometerkurven (s. Abb. 2.2) die Vernetzungszeiten (t_{90}) bei 170°C ermittelt. Die Mischungen wurden sodann in einer Presse (CM), je nach ihrer t_{90} -Zeit, für 2-4 Minuten bei 170°C und einem Druck von 200 bar zu 1 mm starken Platten vulkanisiert.

2.1.4. Compounds der Versuchsserie II

Mischung

Als Compounds Serie II werden in dieser Arbeit die Mischungen mit der aus der Versuchsserie I ermittelten Matrix und den drei unterschiedlich funktionalisierten MWCNTs als Füllstoff bezeichnet. Darüber hinaus wurde auch noch der Füllgrad

variiert. Es wurden Compounds mit 1 m%, 5 m% und 20 m% Füllstoff hergestellt. Auch die Compounds Serie II wurden als Feststoff gemischt. Die MWCNTs wurden dafür 30 Minuten bei 100°C in einem internen Mischer der Type Brabender Plasti-Corder PLD-Type 651 (C.W. Brabender GmbH, D), ausgestattet mit einem W50C Messkneiter, direkt in die Matrix gemischt.

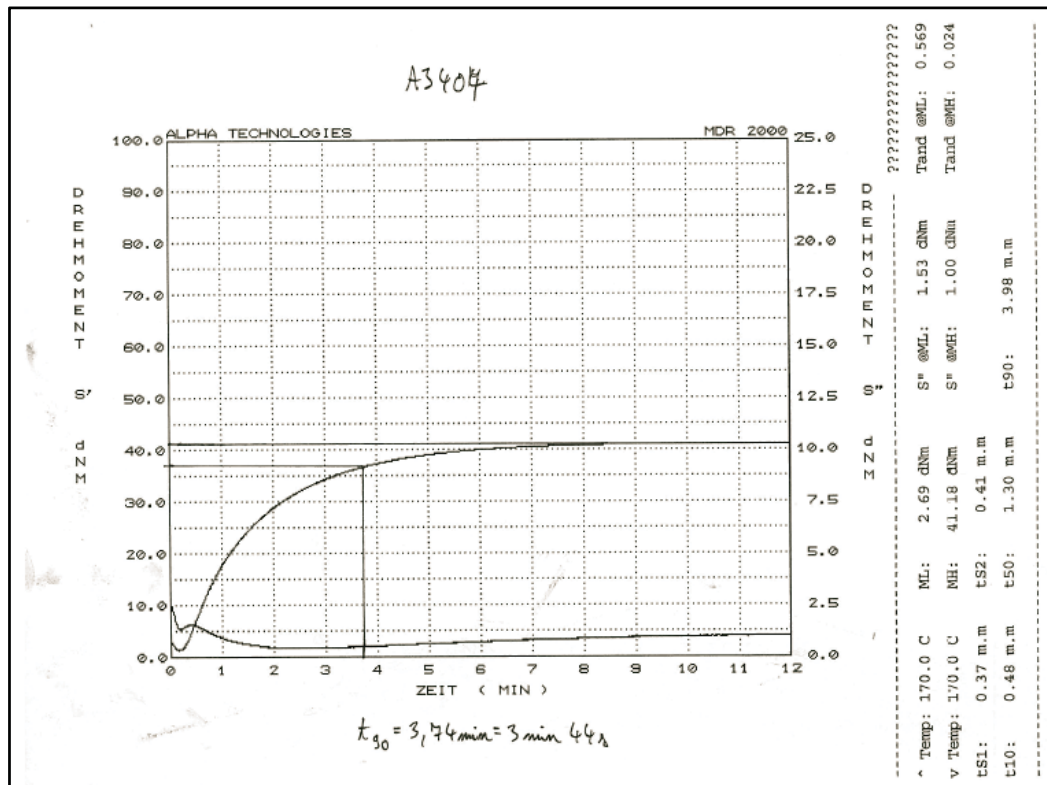


Abbildung 2.2: Rheometerkurve zur Bestimmung der Vulkanisationszeit.

Für die Testserie der Compounds Serie II wurden die Materialien mit einem Vernetzungssystem versehen. In diesem Fall wurde das von Firma Erwin Mach Gummitechnik (Hirm, A) vorgeschlagene Vernetzungssystem verwendet (s. Tab. 2.4). Diese Bestandteile wurden auf einem Mischwalzwerk (Buzuluk, CZ) bei der Firma Erwin Mach Gummitechnik (Hirm, A) in die Mischungen eingebracht. Die Chemikalien wurden am Walzwerk je vier Minuten pro Chemikalie bei 45°C in das System eingemischt.

Vernetzung

Die Vorgehensweise war hier dieselbe wie schon im vorhergehenden Abschnitt beschrieben. Die Rohmischung wurde für zwölf Minuten in ein Platte/Platte-Rheometer „MDR 2000“ (Monsanto Alpha Technologies, USA) eingebracht. Dadurch wurden die Vernetzungszeiten (t_{90}) bei 170°C ermittelt. Die Mischungen wurden sodann in einer Presse (CM), je nach deren t_{90} -Zeit, für 2-4 Minuten bei 170°C und einem Druck von 200 bar zu 1 mm dicken Platten vulkanisiert.

Tabelle 2.5: Rezeptur des Vernetzungssystems für die Compounds Serie II.

Werkstoff	Menge [p _{hr} ¹]	m% ⁶
(Hydrierter) Acrylnitril Butadien Kautschuk ((H)NBR) ²	100	
di(2- <i>tert</i> -butylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIP) ³	7	
Triallylisocyanurat (TAC) ⁴	4	
Zinkoxid (ZnO)	5	
Magnesiumoxid (MgO) ⁵	3.2	
(un)kompatibilisierte Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT)	1,2/6/30	1/5/20

¹ „parts hundred rubber“ (=Teile pro 100 Teilen Gummi)

² THERBAN A 3407

³ PERKADOX 14-40B-PD

⁴ Rhenogran TAC-50

⁵ Rhenofit 2120

⁶ Massenprozent

Auf den nachfolgenden Bildern (Abb. 2.3 bis 2.5) sieht man Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM) der vulkanisierten Elastomer-Compounds in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Wie in Abbildung 2.3 gut zu erkennen ist gibt es Bereiche unterschiedlicher Dispersion in der Matrix. Grundsätzlich hat die mechanische Compoundierung zu

einer guten Dispersion im Werkstoff geführt, jedoch sind vereinzelt auch Agglomerate zu erkennen (s. Abb. 2.3 c).

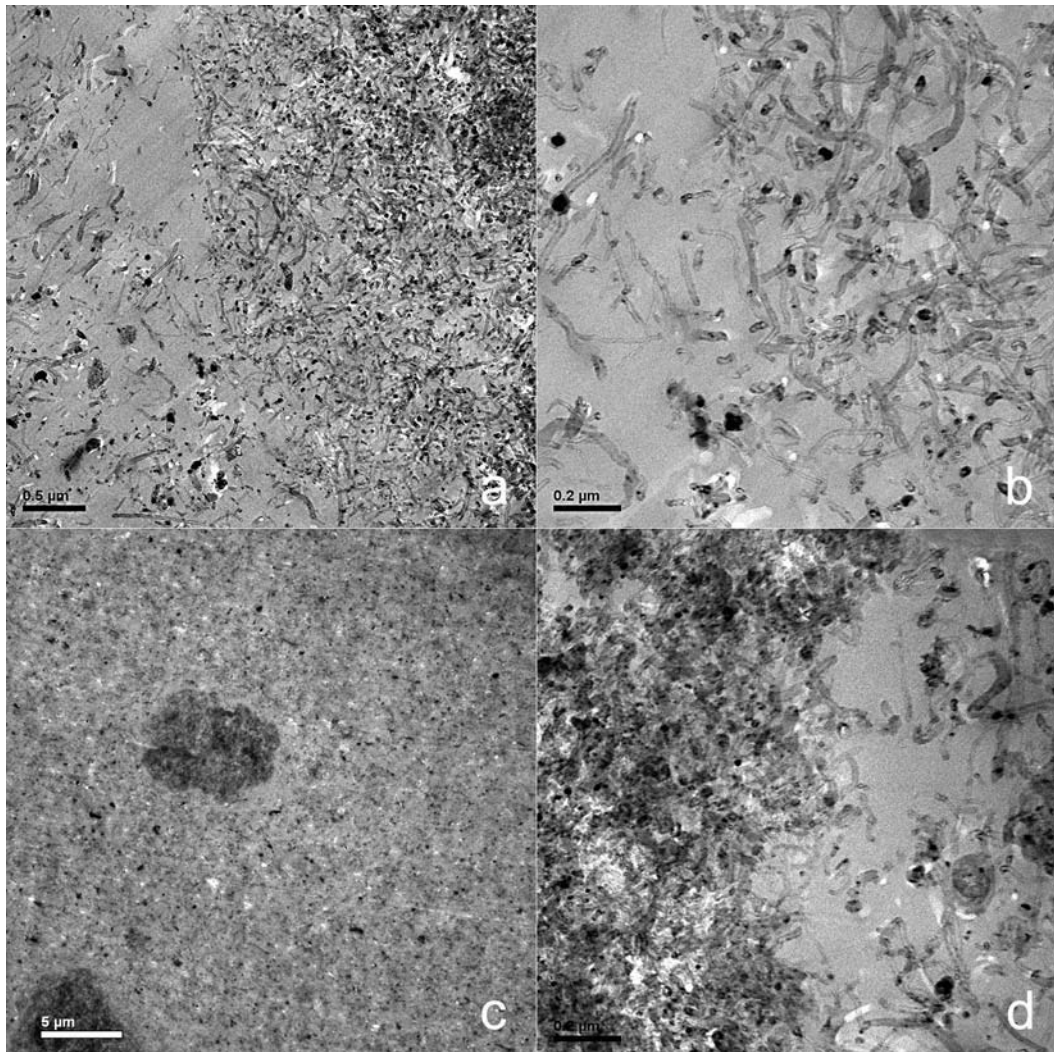


Abbildung 2.3: TEM-Aufnahmen der Elastomermatrix gefüllt mit 20 m% MWCNT.

- a) 26000-fache Vergrößerung
- b) 67000-fache Vergrößerung
- c) 3200-fache Vergrößerung
- d) 67000-fache Vergrößerung

In Abbildung 2.4 sieht man TEM-Bilder der HNBR Matrix Zetpol 2020 (Zeon Corporation, Jp). Darin ist eine gute Verteilung bzw. wenige Agglomerate der Füllstoffpartikel zu erkennen.

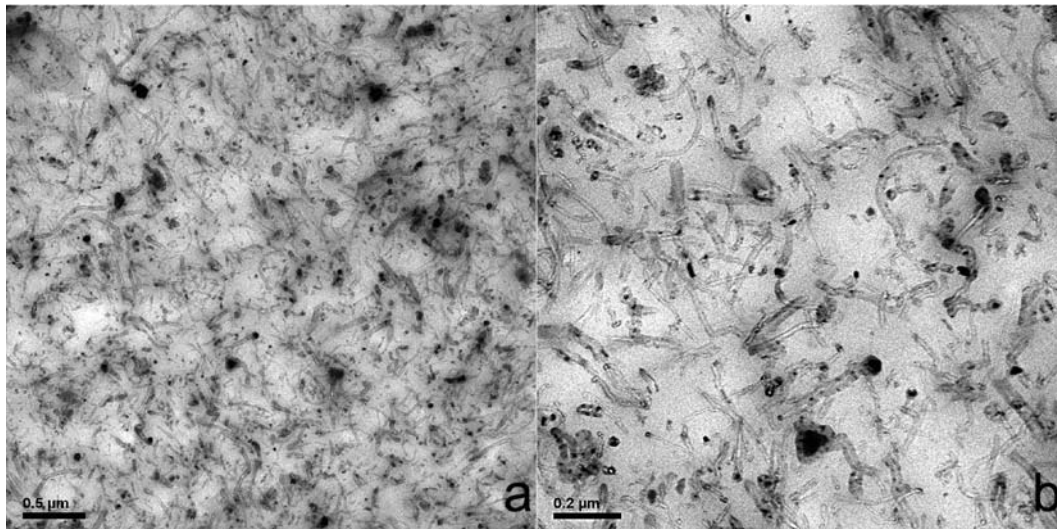


Abbildung 2.4: TEM-Aufnahmen des Compounds mit der Matrix Zetpol 2020 und 20 m% MWCNTs.
a) 26000-fache Vergrößerung
b) 67000-fache Vergrößerung

Abbildung 2.5 sind Matrices mit unterschiedlichem MWCNT-Gehalt gegenübergestellt. Die Dispersion der CNTs durch mechanische Mischung ist zufriedenstellend verlaufen. Selbst bei 20 m% gibt es wenige Agglomerate und keine ausgeprägte Orientierung. Die TEM Aufnahmen wurden am Zentrum für Elektronenmikroskopie Graz mit dem FEI Tecnai 12 ausgestattet mit einer CCD_Camera Bioscan von Gatan aufgenommen. Die Bilder wurden im Rahmen eines strategischen Projektes (S.II-11) am Polymer Competence Center Leoben GmbH (Leoben, A) aufgenommen und werden bei Liko Zar und Major ausführlicher diskutiert [Liko Zar und Major, 2009].

2.2. Prüfkörper

Wie oben beschrieben wurden die Kautschukmischungen zu 1 mm dicken Platten vulkanisiert. Diese Platten dienen als Grundlage für die Versuche. Aus ihnen wurden diverse Prüfkörper gestanzt. Die Vorgangsweise war dabei sowohl für die Compounds Serie I als auch die Compounds Serie II dieselbe.

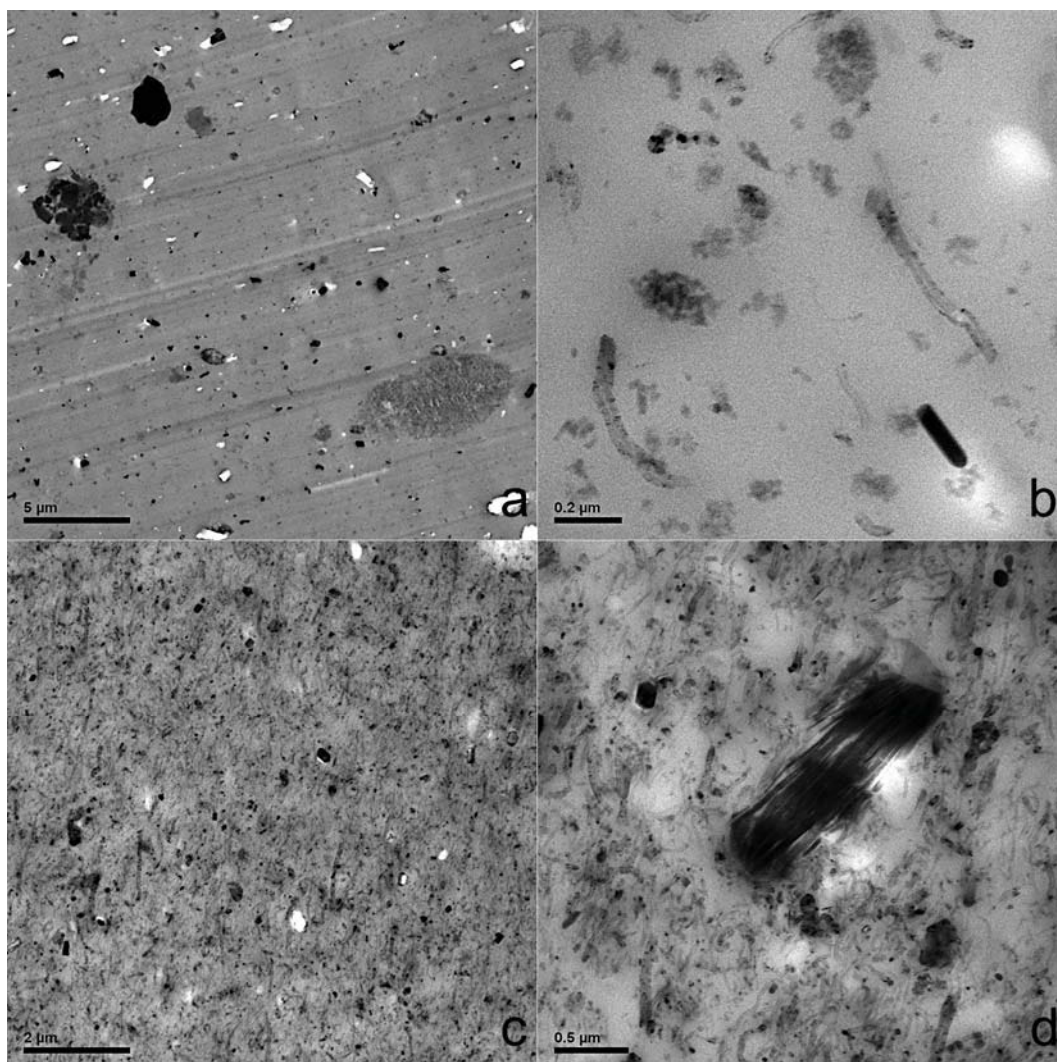


Abbildung 2.5: TEM-Aufnahmen der Matrix aus Versuchsserie II mit hydroxy-funktionalisierten MWCNTs in unterschiedlichen Füllgraden.

- a) 4400-fache Vergrößerung (1 m%)
- b) 67000-fache Vergrößerung (1 m%)
- c) 1100-fache Vergrößerung (20 m%)
- d) 30000-fache Vergrößerung (20 m%)

Zugversuch

Ein Vielweckprüfkörper nach der Norm ISO 527 Typ 5B wurde aus den 1 mm dicken Platten gestanzt (s. Abb. 2.5) und dieser sodann in die Prüfmaschine eingespannt. Die Abmessungen jedes Prüfkörpers wurden dreimal bestimmt und gemittelt.



- *Prüfkörper in Plattenform gepresst*
- *Gewählte Form ausgestanzt*
- *Dicke: 1 mm*

Abbildung 2.5: Vielweckprüfkörper für Zugversuch.

Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

Als Prüfkörper für die DMA der Versuchsserie I wurden 10 mm breite und 60 mm lange Streifen aus den zuvor gepressten 1 mm dicken Platten geschnitten.

Für die Dynamisch mechanische Analyse der Versuchsserie II wurde zu Beginn ein Vielweckprüfkörper nach ISO 527 Typ 5B aus den 1 mm dicken Platten gestanzt. Danach wurden die Enden abgeschnitten sodass der mittlere rechteckige Teil verwendet werden konnte (s. grüner Bereich in Abb. 2.4).



- *Prüfkörper in Plattenform gepresst*
- *Gewählte Form ausgestanzt*
- *Enden abgeschnitten*
- *Dicke: 1 mm*

Abbildung 2.6: Probekörper für DMA-Messung.

2.3. Härteprüfung

Dieser Versuch wurde in Übereinstimmung mit der Norm DIN 53505 abgehalten. Bei der Messung wurde ein Shore A Durometer (Zwick GmbH & Co. KG, D) verwendet. Drei unterschiedlich liegende Punkte an der Oberfläche eines > 6 mm dicken Prüfkörpers wurden zur Berechnung der durchschnittlichen Härte verwendet. Zusätzlich wurde die IRHD Härte ebenfalls mit einem Durometer (Zwick GmbH & Co. KG, D) und dem für die Messung typischen Eindringkörper an drei unterschiedlichen Stellen an der Oberfläche eines > 6 mm dicken Probekörpers gemessen. Die Werte der drei Messungen wurden gemittelt. Diese Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

2.4. Zugversuch

Die Zugversuche wurden nach ISO 527 mit den Vielzweckprüfkörpern ISO 527 5B (s. Abschnitt 2.2) auf einem servohydraulischen Testsystem, MTS 831.59 Polymer Test System (MTS Systems Co., MN, USA) abgehalten. Die Zugversuche wurden bei Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von 500 mm/min durchgeführt. Die Software zeichnete die Kraft und die Auslenkung 1000-mal pro Sekunde auf. Für jedes Material wurde der Versuch dreimal wiederholt. Aus den erhaltenen Kraft/Auslenkungs-Kurven wurden nominelle Spannungs-Dehnungs-Diagramme erstellt.

2.5. Dynamisch-Mechanische Analyse

In Abhängigkeit der Temperatur wurden Speichermodul, E' , und Verlustfaktor, $\tan(\delta)$, mit dem Verfahren der erzwungenen Schwingung in Festfrequenz abgehalten. Die Messungen wurden im Zugbereich bei Frequenzen von 1 Hz und 10 Hz durchgeführt. Zusätzlich wurde die Messung bei -100°C gestartet und mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} auf 100°C erwärmt.

Versuchsserie I

Die Versuche für die Compounds Serie I wurden auf einer BOSE ElectroForce 3450 (BOSE Corporation ElectroForce Systems Group, MN, USA) mit einer freien Einspannlänge von 36 mm durchgeführt. Die Datenaufzeichnung und Berechnung der Moduln bzw. Verlustfaktoren übernahm die Software Win Test, Version 3.8. Die Einspannvorrichtung inklusive Prüfkörper und Thermoelement ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Für die Datenauswertung wurde die direkt an der Probe gemessene Temperatur herangezogen.

Versuchsserie II

Die Versuche für die Compounds Serie II wurden auf dem dynamisch-mechanischen Messgerät DMA861^e (Mettler Toledo GmbH, S) mit einer freien Einspannlänge von 20 mm abgehalten. Die Datenaufzeichnung und -auswertung bzw. Berechnungen von E' und $\tan(\delta)$ übernahm die Software STARe, Version 8.10.

Wie sich bei der Auswertung der Daten herausstellte, unterlag diese Versuchsserie einem geräte- oder messtechnischen Problem. Die ermittelten Daten aus dieser Versuchsserie wurden aus diesen Gründen nicht für die Erstellung dieser Arbeit herangezogen.

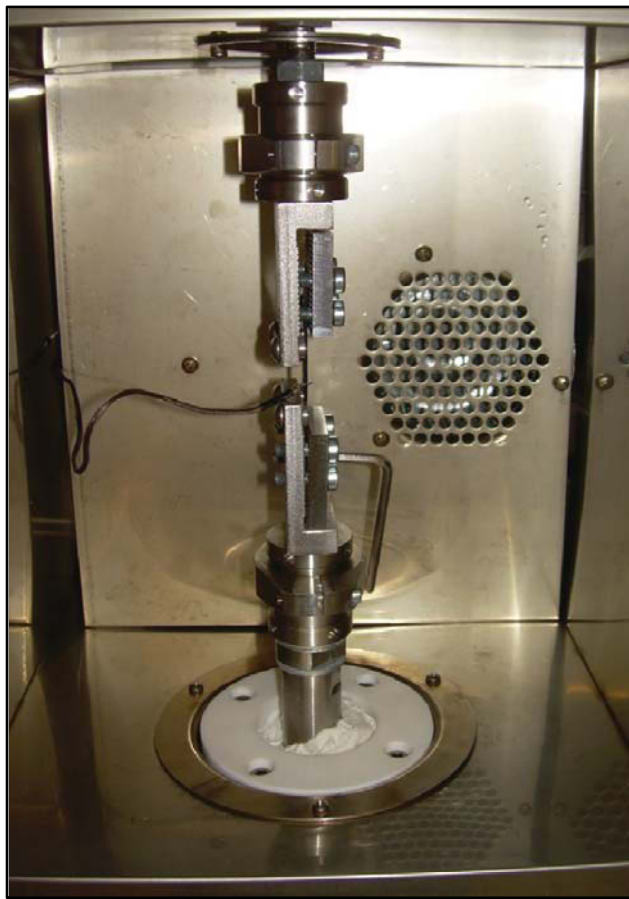


Abbildung 2.7: Einspannvorrichtung der DMA für die Versuchsserie I.

2.6. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Um neben der DMA eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung des Glasübergangsbereiches zu haben wurden für die Materialien DSC-Kurven erstellt. Die Proben wurden in eine DSC822 (Mettler Toledo GmbH, S) eingewogen und auf -50°C abgekühlt. Danach wurden sie mit einer Aufheizrate von 3K min^{-1} bis 0°C erwärmt. Die Aufheizrate ist an die der DMA angepasst um die Ergebnisse vergleichen zu können. Als Referenz wurde in diesem Fall ein leerer Tiegel verwendet. Die Auswertung erfolgte über die dazugehörige Software STARe, Version 8.10.

2.6.1. Dichtemessung

Entsprechend der Norm DIN 52479 nach dem Verfahren A (Auftriebsmethode) wurde die Dichte für alle Compounds bestimmt. Der Versuchsaufbau wurde auf einer Mettler Toledo DeltaRange Microbalance (Mettler Toledo GmbH, S) angebracht. Der Versuch für die Dichtebestimmung wurde für jeden Prüfkörper dreimal wiederholt und gemittelt. Dieser Versuch wurde ebenfalls bei Raumtemperatur durchgeführt.

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der eingangs beschriebenen Versuche präsentiert und diskutiert. Ziel der Phase I war es das am besten geeignete Matrixmaterial zu finden um dieses dann weiter zu untersuchen. Danach sollte in Phase II die Veränderung der Eigenschaften durch das Füllen der gewählten Matrix mit MWCNTs unterschiedlicher Funktionalisierung und in unterschiedlichen Füllgraden ermittelt werden. Aus diesen Ergebnissen sollen in weiterer Folge Schlussfolgerungen über das Potential der Compounds mit den unterschiedlich funktionalisierten MWCNTs in Abhängigkeit der unterschiedlichen Füllgrade gezogen werden.

3.1. Compounds Serie I

In der Folge werden für die Compounds der Serie I die Ergebnisse der durchgeführten Versuche dargestellt und quantitativ besprochen. Erst in Abschnitt 3.2 werden die Ergebnisse für jedes Compound auch qualitativ bewertet und verglichen.

3.1.1. Härtemessung

In Tabelle 3.2 werden die Ergebnisse der Härtemessung für die Compound Serie I zweier verschiedener Verfahren präsentiert. Es ist dabei ein Unterschied im

Vergleich der HNBR zur NBR Matrix zu erkennen. Speziell wenn man die IRHD-Härte der Compounds betrachtet sieht man, dass die HNBR/Compounds Serie I im selben Härtebereich liegen, aber um ungefähr zehn Prozent niedriger als die NBR/MWCNT-Compounds. Es ist bei den Compounds kein Trend in Abhängigkeit des ACN-Gehalts zu erkennen, was in Abbildung 3.7 besser ersichtlich ist.

Tabelle 3.1: Härtewerte für die NBR/MWCNT-Compounds und HNBR/MWCNT-Compounds nach Shore A und IRHD.

Elastomer	Bezeichnung	ACN [%]	Shore A	IRHD
NBR	N 1945 GRN	19	92	91
	N-29	29	87	87
	N 3345	33	89	91
	N 3945	39	87	91
HNBR	LT 2007 (HNBR)	21	76	84
	A 3407 (HNBR)	34	79	83
	2020 L (HNBR)	36.2	80	85
	A 3907 (HNBR)	39	80	83

3.1.2. Zugversuch

In Abbildung 3.1 sind die Spannungs-Dehnungs Kurven der (H)NBR/MWCNT-Compounds dargestellt. Grundsätzlich gilt, dass die HNBR/MWCNT-Compounds flachere Kurven und darüber hinaus höhere Reißdehnungen aufweisen als die NBR/MWCNT-Compounds. Die NBR/MWCNT-Compounds zeigen im Allgemeinen einen steileren Kurvenverlauf als die mit HNBR Matrix, wobei die Kurven für die Matrices des gleichen Herstellers (s. Abb. 3.1 a, grüne Graphen) mit steigendem ACN-Gehalt flacher werden. Die Vergleichsmatrix (s. Abb. 3.1 a, roter Graph) passt nicht in diese Tendenz. Die Reißdehnungen der NBR/MWCNT-Compounds liegen bei unter 100 % in einem Bereich von 20 bis 80 % Dehnung. Die Reißfestigkeiten liegen zwischen 15 und 21 MPa. Die Abhängigkeit der Werte vom ACN-Gehalt sind in Abschnitt 3.2 genauer dargestellt und interpretiert.

Die Reißdehnungen der HNBR/MWCNT-Compounds variieren zwischen 80 und 220 % und die Reißfestigkeiten liegen zwischen 7 und 27 MPa. Bei kleinen Dehnungen verhalten sich die Materialien mit steigendem Acrylnitrilgehalt steifer. Dies gilt aber nicht für die Bereiche größerer Dehnungen. Das HNBR/MWCNT Compound mit 36,2 m% zeigt die absolut höchste Reißfestigkeit von 27 MPa bei der größten Reißdehnung von 220 %.

3.1.3. Dynamisch-Mechanische Analyse

Dieser Abschnitt dient dazu die Ergebnisse aus der Dynamisch Mechanischen Analyse zu präsentieren. Als Ergebnisse werden dabei die Speichermoduln und die Verlustfaktoren der Compounds mit unterschiedlicher Matrix in Abhängigkeit der Temperatur bei zwei Prüffrequenzen präsentiert.

Speichermodul

Die Abbildungen 3.2 und 3.3 zeigen die Speichermoduln in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich von -100°C bis 100°C bei 1 und 10 Hz für die unterschiedlichen Matrixmaterialien.

Die Abbildungen zeigen aufgrund des gleichen Versuchsaufbaus tendenziell dasselbe Verhalten der Compounds und werden daher gemeinsam erläutert. Der Einfluss der unterschiedlichen Prüffrequenz ist äußerst gering.

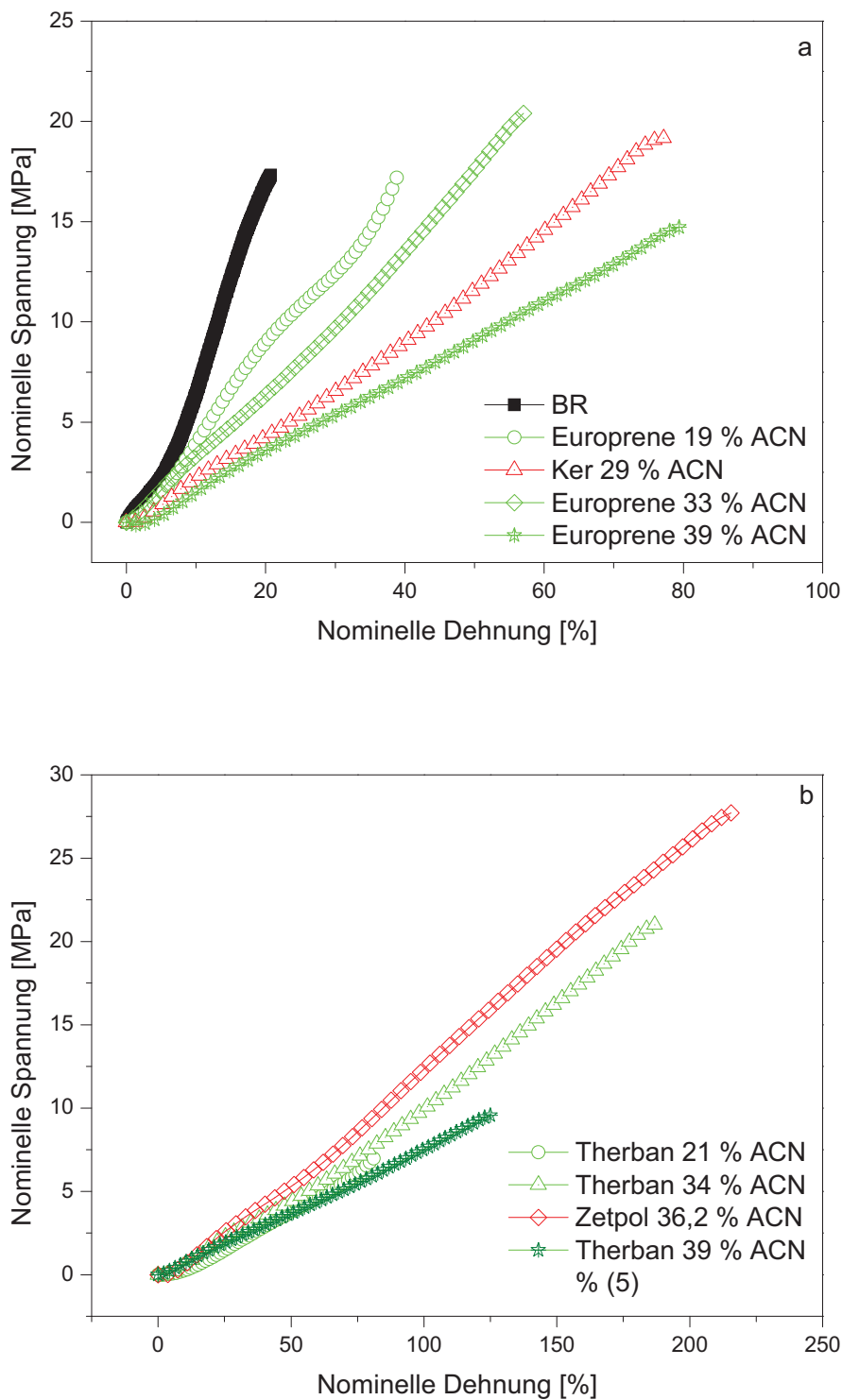


Abbildung 3.1: Nominelle Spannungs-Dehnungs-Kurven der HNBR/MWCNT-Compounds (a) und NBR/MWCNT-Compounds (b) aus dem Zugversuch mit unterschiedlichen ACN-Anteil.

Bei tiefen Temperaturen ist bei den NBR/MWCNT-Compounds der Unterschied zwischen den Modulwerten viel geringer im Vergleich zu den HNBR/MWCNT-Compounds. Ein Einfluss der unterschiedlichen Gehalte an Acrylnitril ist dabei kaum zu erkennen. Die Modulwerte fallen im Allgemeinen erst im Bereich von 0°C, was einen um circa 20°C höher liegenden Glasübergangsbereich als bei den HNBR/MWCNT-Compounds bedeutet. Im Temperaturbereich über dem Glasübergang fallen die Modulwerte mit steigendem ACN-Anteil, jedoch das Vergleichscompound schließt sich dieser Tendenz nicht an. Die Modulwerte der einzelnen Compounds schieben sich mit höherer Temperatur wieder weiter zusammen und liegen auch hier im Allgemeinen näher beieinander als die der HNBR/MWCNT Compounds. Das Compound mit 19 m% ACN zeigt jedoch signifikant höhere Modulwerte als die anderen Compounds.

Die HNBR/MWCNT Compounds zeigen bei tiefen Temperaturen niedrigere Levels der Speichermoduln im Vergleich zu den NBR/MWCNT Compounds. Darüber hinaus ist der Unterschied der einzelnen Moduln im Vergleich zu den NBR/MWCNT Compounds mehr vom ACN-Gehalt abhängig. Mit steigendem ACN-Gehalt neigen die HNBR/MWCNT Compounds zu höheren Modulwerten bei tiefen Temperaturen unter dem Glasübergang. Speziell der Therban mit 21 % ACN-Gehalt hat einen erheblich niedrigeren Modul als die anderen Compounds. Je höher der ACN-Gehalt der Matrix desto besser halten die Therban-Compounds die Levels der Modulwerte bis zu höheren Temperaturen und zeigen damit Glasübergänge bei höheren Temperaturen. Bei Temperaturen über dem Glasübergang zeigen die HNBR/MWCNT Compounds mit ACN-Gehalt zwischen 21,0-36,2 m% höhere Modulwerte mit steigendem ACN-Anteil, lediglich der Therban mit 39 m% schließt sich dieser Tendenz nicht an.

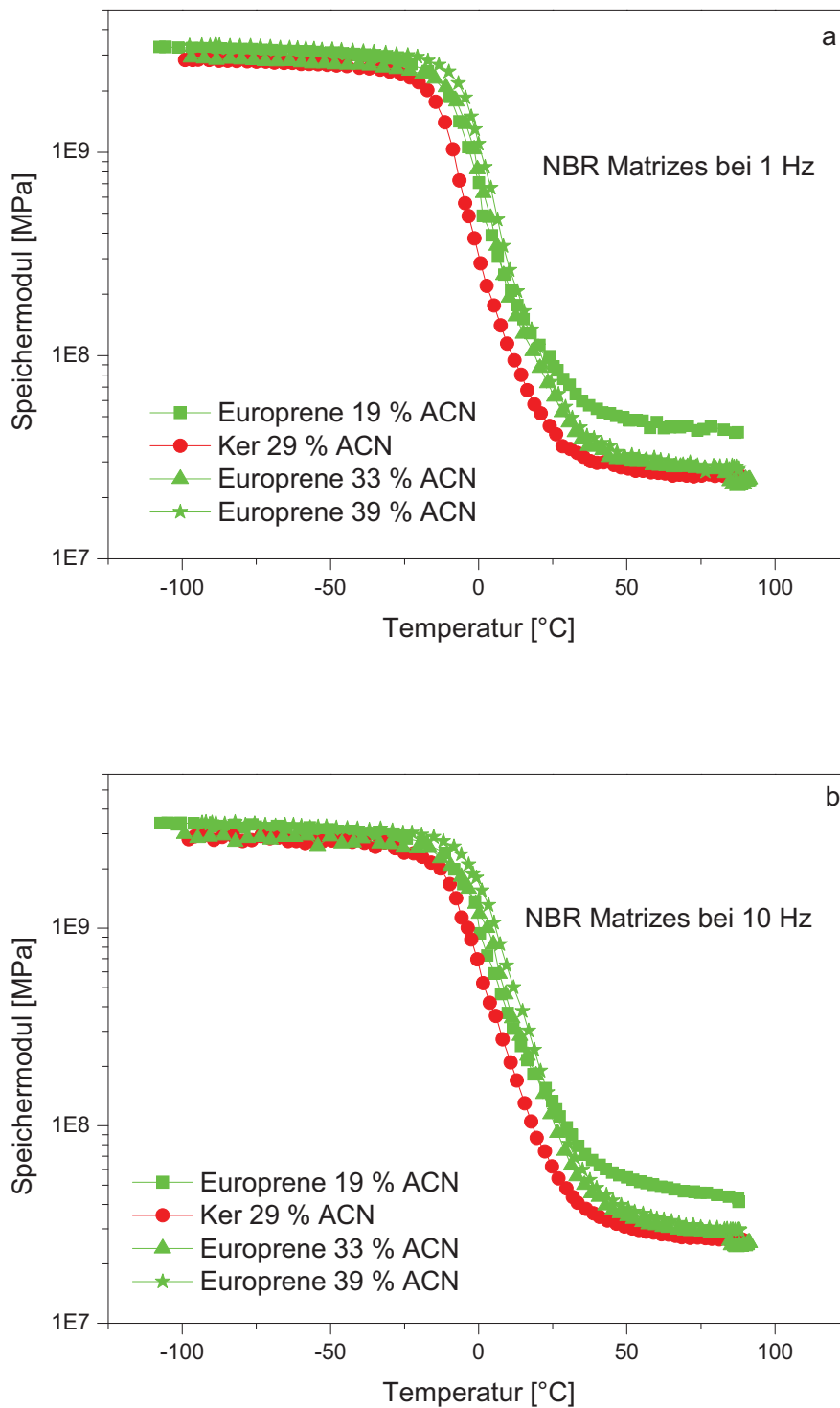


Abbildung 3.2: Speichermoduln der NBR/MWCNT-Compounds der Serie I in Abhängigkeit der Temperatur: a) Prüffrequenz 1 Hz, b) Prüffrequenz 10 Hz.

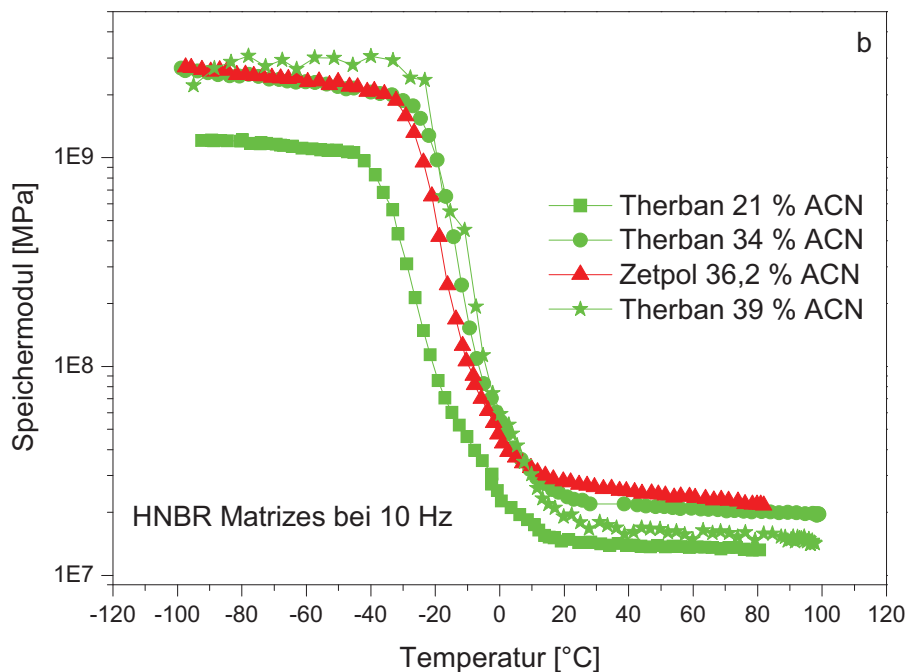
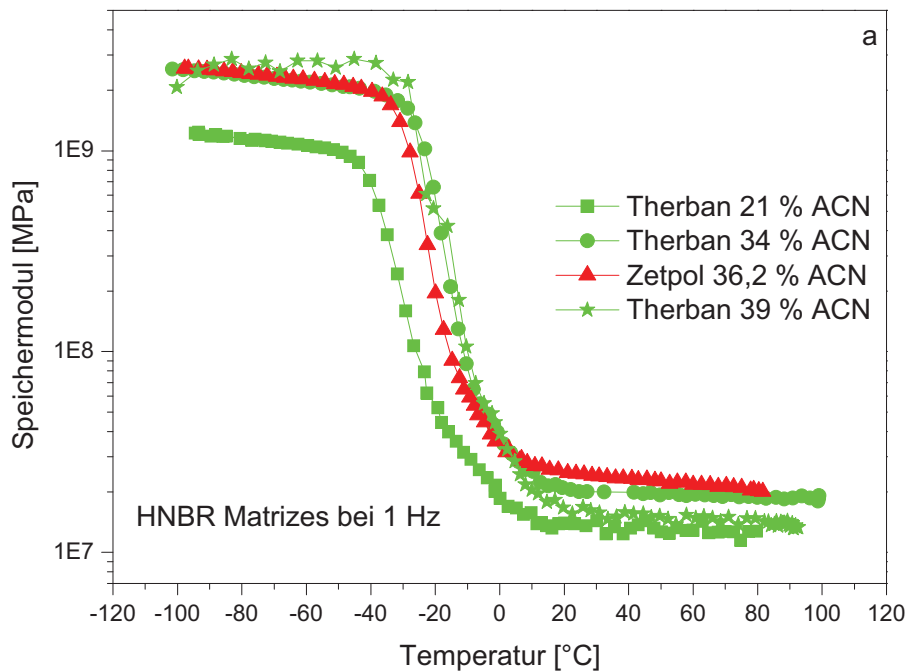


Abbildung 3.3: Speichermoduln der HNBR/MWCNT-Compounds der Serie I in Abhängigkeit der Temperatur: a) Prüffrequenz 1 Hz, b) Prüffrequenz 10 Hz.

Verlustfaktor

Im Folgenden werden die Verläufe der Verlustfaktoren im Temperaturbereich von -100°C bis 100°C bei 1 und 10 Hz für die unterschiedlichen Matrixmaterialien präsentiert.

Wie schon für die Abbildungen der Speichermoduln werden auch die Ergebnisse für die Verlustmoduln bei den unterschiedlichen Frequenzen gemeinsam erläutert, da sich die Tendenzen gleichermaßen auf beide Frequenzen übertragen lassen.

Auf den ersten Blick sieht man bei diesen Diagrammen, dass die NBR/MWCNT Compounds sich grundsätzlich bei höheren Glasübergangstemperaturen gruppieren. Untypisch für Elastomere liegen die Peak-Werte der Glasübergänge über 0°C. Bei den NBR/MWCNT-Compounds ist ein leichter Trend zu erkennen, dass sich die Glasübergangstemperaturen der Europrene-Compounds mit höherem ACN-Gehalt weiter nach rechts verschieben. Das Vergleichsmaterial schließt sich dieser Tendenz an. Ein bemerkbarer Einfluss der Prüffrequenz zeigt sich bei den 10 Hz-Kurven darin, dass die Kurven näher aneinandergeschoben werden und die Unterschiede in den Peak-Werten geringer sind.

Betrachtet man die HNBR/MWCNT Compounds der Serie I ist bezüglich der Glasübergangstemperatur der Trend zu erkennen, dass sich die T_g mit steigendem ACN-Gehalt zu höheren Temperaturen hin verschieben. Auch hier schließt sich das Referenzmaterial nicht dieser Tendenz an. Im Allgemeinen ist zu sagen, dass die Glasübergangstemperaturen um 18-30°C tiefer liegen als die der NBR/MWCNT Compounds.

In Abschnitt 3.2 werden des Weiteren die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des ACN-Gehalts präsentiert und darüber hinaus im Vergleich zu den Ergebnissen der DSC-Messung diskutiert (s. Abb. 3.10).

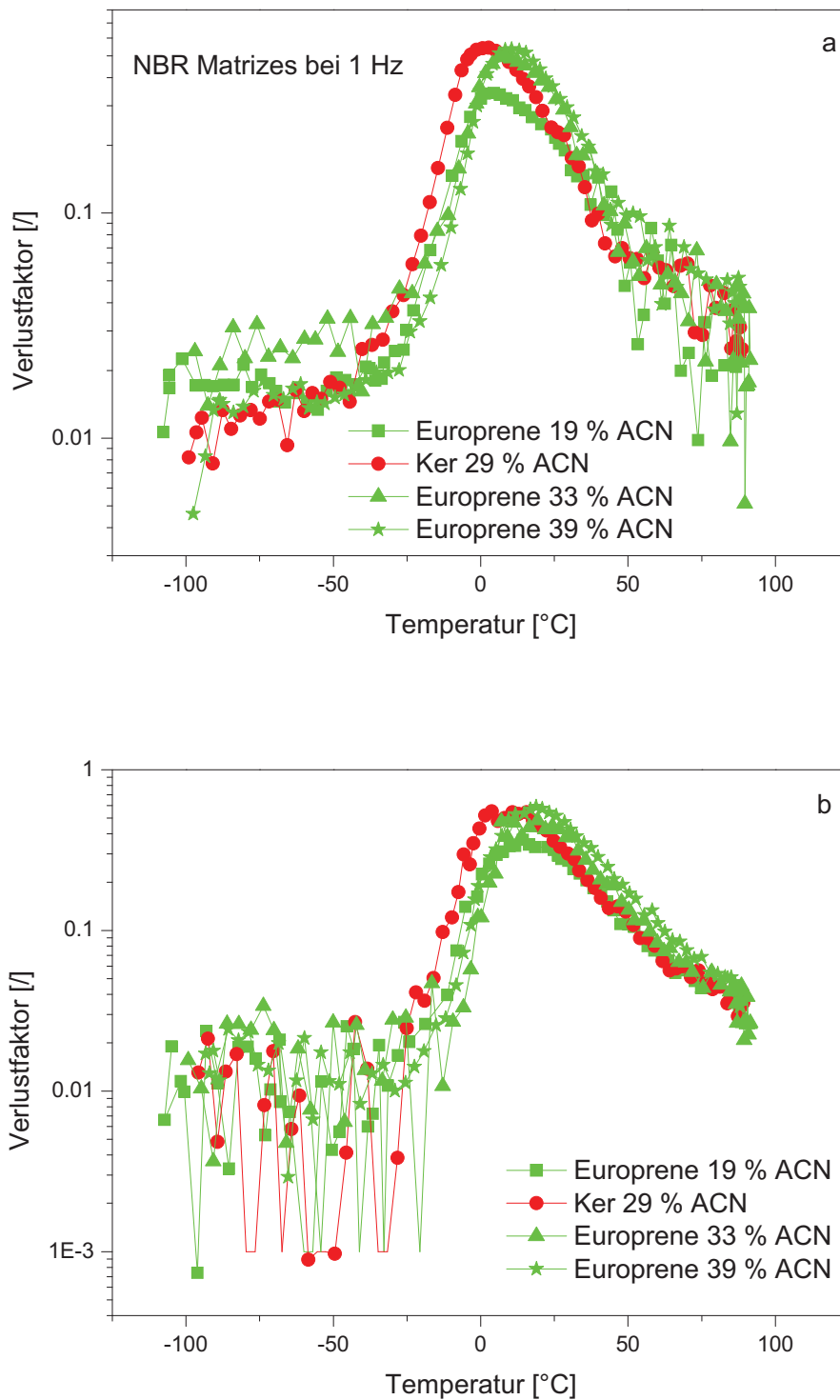


Abbildung 3.4: Verlustfaktoren der NBR/MWCNT Compounds der Serie I in Abhängigkeit der Temperatur: a) Prüffrequenz 1 Hz, b) Prüffrequenz 10 Hz.

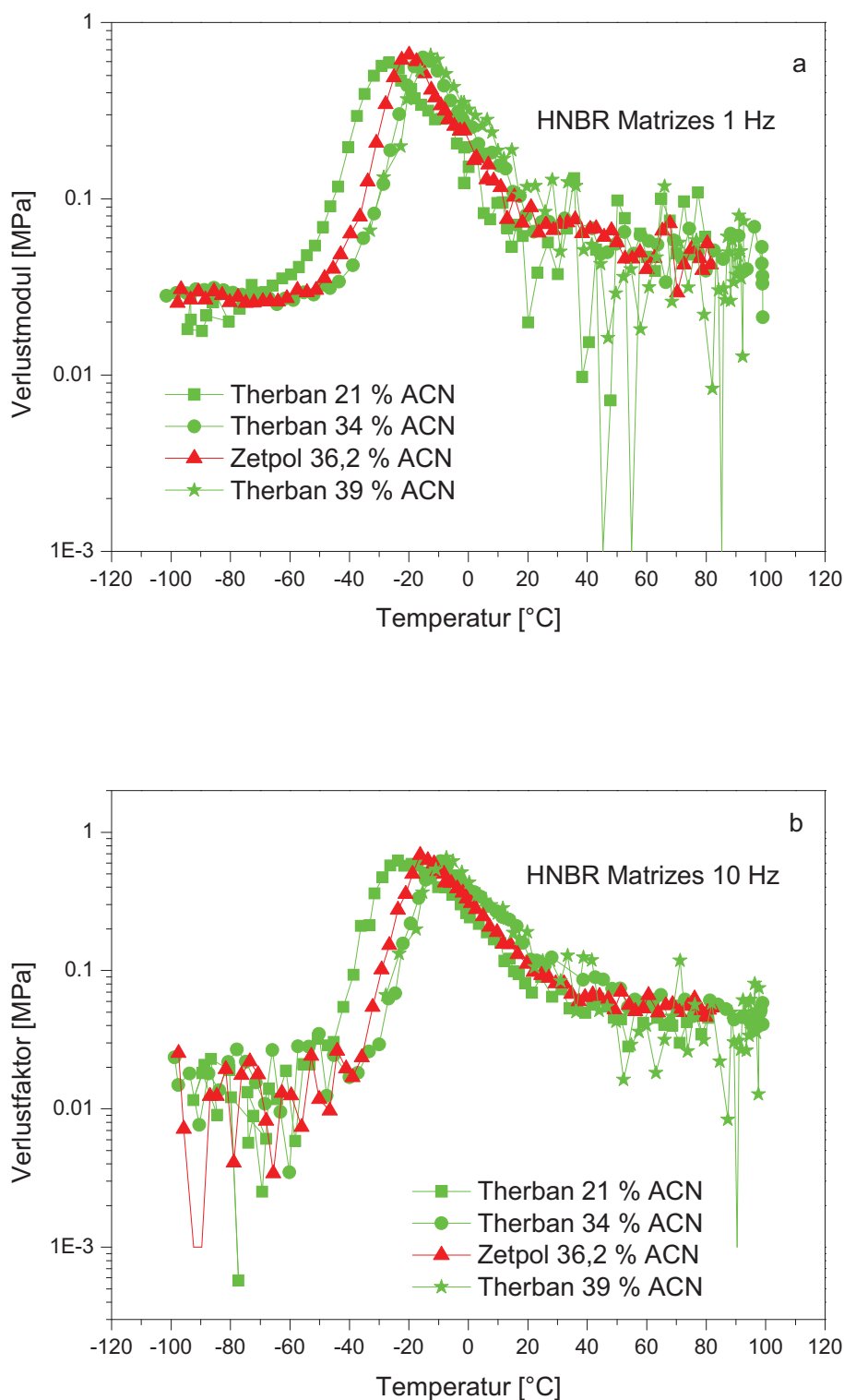


Abbildung 3.5: Verlustfaktoren der HNBR/MWCNT Compounds der Serie I in Abhängigkeit der Temperatur: a) Prüffrequenz 1 Hz, b) Prüffrequenz 10 Hz.

3.1.4. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Glasübergangstemperaturen für die Compounds wurden nicht nur anhand der DMA sondern auch mit Hilfe der DSC bestimmt. Es wurden sowohl die vernetzten als auch die unvernetzten Compounds getestet und die Ergebnisse in Tabelle 3.3 gegenübergestellt.

Betrachtet man die unvernetzten NBR/MWCNT Compounds der Serie I ist keinerlei Trend im Bezug auf den ACN-Gehalt zu erkennen. Bei den vernetzten Compounds sieht man, dass die Glasübergangstemperatur mit höherem ACN Gehalt bis 29,0 m% ACN steigt (s. auch Abb. 3.10). Bei höheren ACN-Gehalten sinkt der T_g wieder.

Die unvernetzten HNBR/MWCNT-Compounds zeigen eine sinkende Glasübergangstemperatur mit steigendem ACN-Anteil. Bei den vernetzten HNBR/MWCNT Compounds Serie I ist bezüglich des ACN-Gehalts kein Trend erkennbar. Grundsätzlich sieht man aber, dass die Glasübergänge bei niedrigeren Temperaturen stattfinden. Die Temperaturunterschiede zwischen den unvulkanisierten und den vulkanisierten Proben sind bei den HNBR/MWCNT-Compounds geringer bzw. teilweise nicht vorhanden im Vergleich zu den NBR/MWCNT Compounds.

Tabelle 3.2: Glasübergangstemperaturen der Compounds nach DSC

			unvernetzt	vernetzt
Elastomer	Matrix	ACN [%]	T_g [°C]	T_g [°C]
NBR	N 1945 GRN	19	-43,4	-27,4
	N-29	29	-41,0	-14,9
	N 3345	33	-33,4	-20,6
	N 3945	39	-26,3	-17,3
HNBR	LT 2007 (HNBR)	21	-44,9	-41,9
	A 3407 (HNBR)	34	-33,5	-28,5
	2020 L (HNBR)	36,2	-33,4	-32,9
	A 3907 (HNBR)	39	-29,6	-25,6

3.1.5. Dichtemessung

Dieser Abschnitt dient zur Gegenüberstellung der Ergebnisse aus der Dichtemessung. In Tabelle 3.4 sind die Werte dazu aufgelistet. Der Unterschied zwischen dem Compound mit der größten und dem mit der geringsten Dichte beträgt lediglich 82 kg/m³. Eine Abhängigkeit dieser Werte vom Acrylnitrilgehalt ist nicht erkennbar. Trennt man die Ergebnisse anhand des Matrixmaterials ist ersichtlich, dass die HNBR/MWCNT Compounds eine etwas niedrigere Dichte als die NBR/MWCNT Compounds aufweisen.

Tabelle 3.3: Dichtewerte der vulkanisierten (H)NBR/MWCNT Compounds.

Elastomer	Matrix	ACN [%]	ρ [kg/m ³]
NBR	N 1945 GRN	19	1133,6
	N-29	29	1125,7
	N 3345	33	1157,7
	N 3945	39	1141,7
HNBR	LT 2007 (HNBR)	21	1057,0
	A 3407 (HNBR)	34	1102,2
	2020 L (HNBR)	36,2	1095,1
	A 3907 (HNBR)	39	1075,3

Vernetzungsdichte

Um weitere Aussagen über die Einflüsse der Morphologie der Elastomere treffen zu können wurden die Vernetzungsdichten der Compounds aus dem Quellungsversuch herangezogen. Für die NBR-MWCNTs ist keine Tendenz der Vernetzungsdichten im Bezug auf die unterschiedlichen ACN-Gehalte zu erkennen.

Betrachtet man jedoch die Vernetzungsdichten der Therban-Compounds, so nehmen diese mit steigendem Acrylnitrilgehalt zu. Das Referenzmaterial schließt sich dieser Tendenz nicht an.

Tabelle 3.4: Vernetzungsdichten der Compounds mit unterschiedlicher Matrix.

Elastomer	Matrix	ACN [%]	mol/cm³
NBR	N 1945 GRN	19	31.2
	N-29	29	7.4
	N 3345	33	10.3
	N 3945	39	18.4
HNBR	LT 2007 (HNBR)	21	16.6
	A 3407 (HNBR)	34	20.8
	2020 L (HNBR)	36,2	25.8
	A 3907 (HNBR)	39	24.5

Die Daten wurden im Rahmen der wissenschaftlichen Arbeit von Dr. Likozar erstellt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt [Likozar und Major, 2009].

3.2. Gegenüberstellung der Compoundserie I und Matrixauswahl für die Compoundserie II

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der einzelnen Versuche in Verbindung mit dem ACN-Gehalt gebracht und miteinander verglichen. Zum Einen soll ein Matrixmaterial für die weiteren Versuche der Phase II gewählt werden und zum Anderen etwaige vorhandene Rückschlüsse auf den Einfluss des ACN-Gehalts auf die mechanischen Eigenschaften geschlossen werden. In Abbildung 3.5 werden die Reißdehnung und Reißfestigkeit aus dem Zugversuch verglichen.

Betrachtet man die beiden Diagramme aus den Ergebnissen des Zugversuchs sieht man, dass die Reißfestigkeit für die Compounds mit ACN-Gehalt zwischen 21,0-36,2 m% mit dem ACN-Gehalt zunimmt und danach abrupt abfällt. Auch bei den HNBR/MWCNT-Compounds steigt die Reißfestigkeit mit zunehmendem ACN-Gehalt bis diese ein Maximum durchläuft und wieder fällt. Für die NBR/MWCNT-

Compounds mit Europrene-Matrix ist die Tendenz zu erkennen, dass die Reißdehnung mit steigendem ACN-Gehalt zunimmt. Das Vergleichsmaterial schließt sich auch hier dieser Tendenz nicht an. Die HNBR/MWCNT-Compounds erreichen bei der Reißdehnung absolut höhere Werte als die mit NBR Matrix, wobei auch hier gilt, dass diese mit zunehmendem ACN-Gehalt bis 36,2 % zunimmt und dann wieder fällt. Zwei HNBR/MWCNT-Compounds haben aber schlechtere Reißdehnungen als alle NBR/MWCNT-Compounds.

Besonders aber stechen beim Zugversuch zwei Compounds der Serie I im Bereich von 35 % Acrylnitrilgehalt heraus. Das Compound mit dem Matrixmaterial Zetpol 2020 (Zeon Corporation, Jp) mit 36.2 % Acrylnitrilgehalt hat die höchste Reißfestigkeit bei der größten Reißdehnung. Aber auch das Matrixmaterial Therban A3907 (LANXESS Deutschland GmbH, D) zeigt ähnlich gute mechanische Eigenschaften im Zugversuch in Kombination mit den MWCNTs. Das in der Dosierung nicht auf die einzelnen Kautschuke abgestimmte Vernetzungssystem und die Carbon Nanotubes haben sich in Kombination mit diesen beiden Kautschuken als vorteilhaft erwiesen.

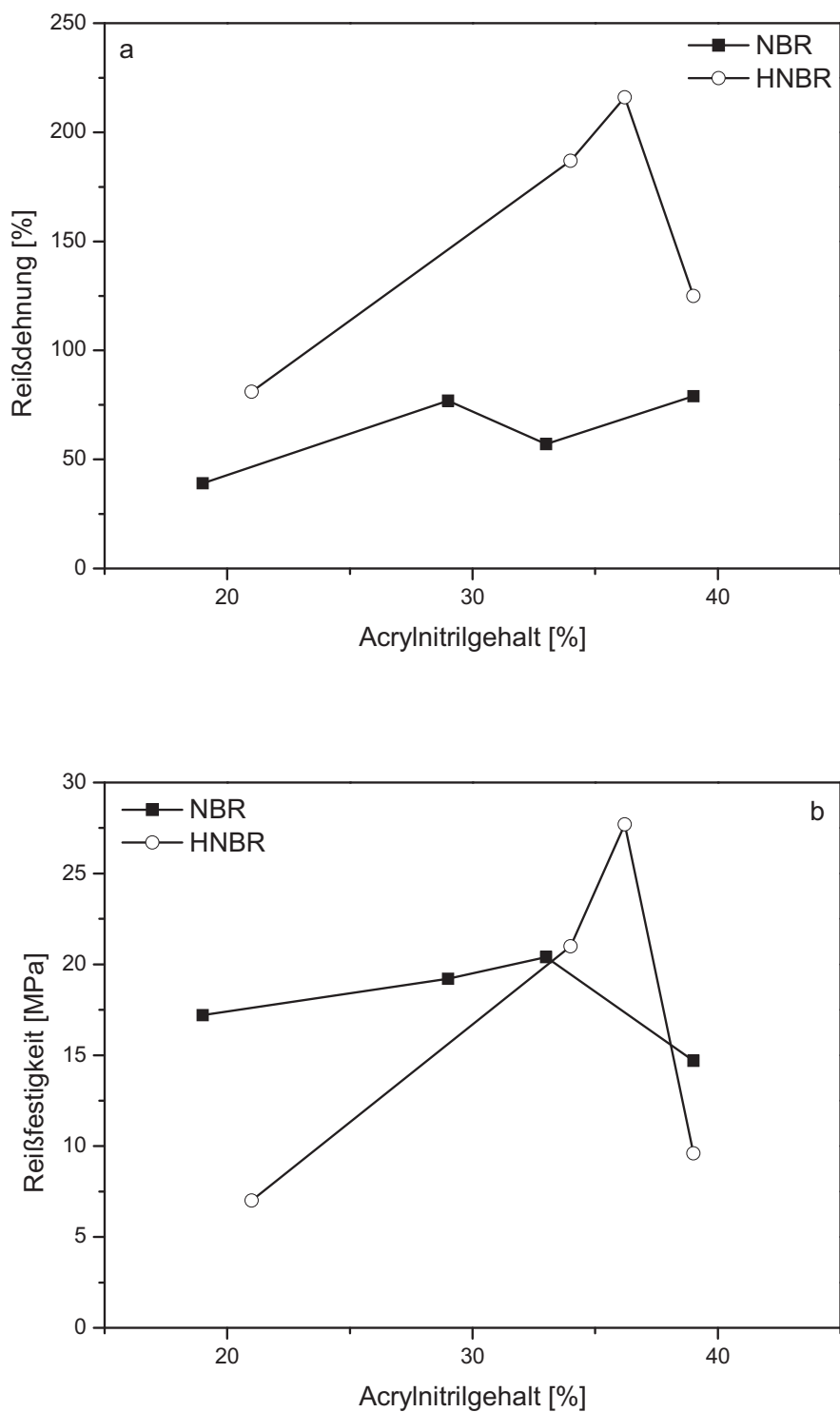


Abbildung 3.6: Ergebnisse aus dem Zugversuch für die NBR/MWCNT-Compounds und HNBR/MWCNT-Compounds der Serie I in Abhängigkeit des ACN-Gehalts; a) Reißdehnung und b) Reißfestigkeit.

In Abbildung 3.7 sieht man die Dichtewerte der Compounds der Versuchsserie I in Abhängigkeit des ACN-Gehalts. Grundsätzlich sind die Compounds mit NBR-Matrix etwas dichter. Betrachtet man die Graphen für NBR- und HNBR-Matrix getrennt sind die Unterschiede der einzelnen Werte für die verschiedenen ACN-Gehalte in einem so geringen Bereich, dass man eigentlich von gleicher Dichte sprechen kann.

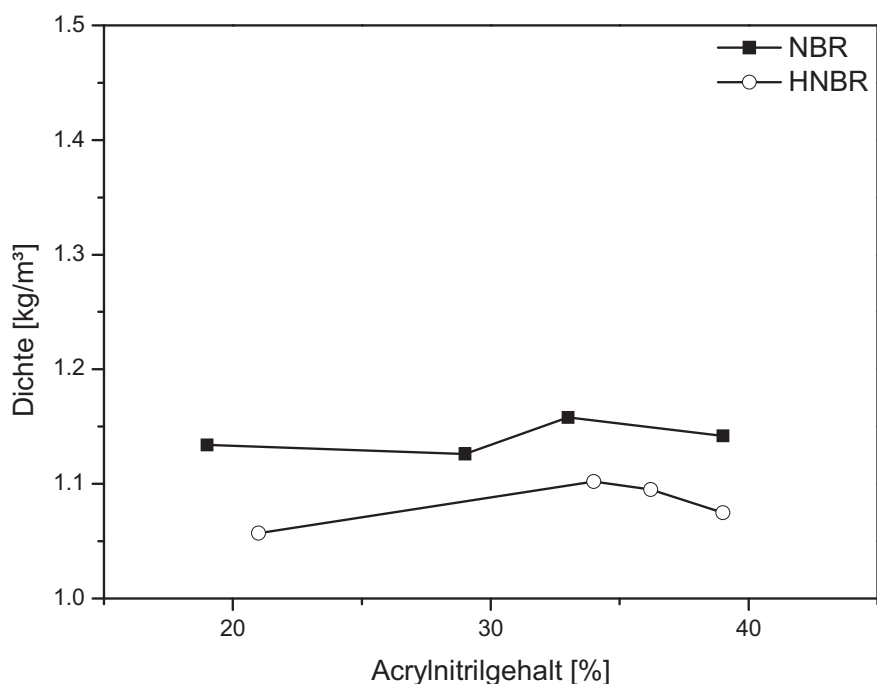


Abbildung 3.7: Dichte der (H)NBR/MWCNT-Compounds der Serie I in Abhängigkeit des Acrylnitrilgehalts.

Vergleicht man die Ergebnisse der Härtemessung in Abbildung 3.7 so sieht man, dass die NBR-Matrizes härter sind als die HNBR-Matrizes. Es ist in dieser Abbildung schwierig Tendenzen herauszulesen. Nimmt man die Ergebnisse der Shore A-Härtemessung heraus, so werden die HNBR/MWCNT-Compounds mit steigendem ACN-Gehalt härter, die NBR/MWCNT-Compounds jedoch eher weicher. Für die NBR/MWCNT-Compounds könnte dies bedeuten, dass die Vernetzung durch steigenden ACN-Anteil behindert wird und dementsprechend geringere Vernetzungsdichten mit steigendem ACN-Gehalt auftreten. Die Tendenz

der HNBR/MWCNT-Compounds könnte dadurch erklärt werden, dass, ausgehend von vollständiger Hydrierung, der Einfluss des ACN auf die Vernetzungsdichte geringer ist, aber mehr ACN ein härteres Compound bedeutet. Bei den Graphen für die Ergebnisse der IRHD-Härtemessung ist keine Tendenz erkennbar. Man kann aber auch hier, wie bei der Dichte von nahezu gleichen Werten ausgehen. Die Härte der HNBR-Matrizes bzw. NBR-Matrizes getrennt betrachtet variiert in einem äußerst geringen Bereich.

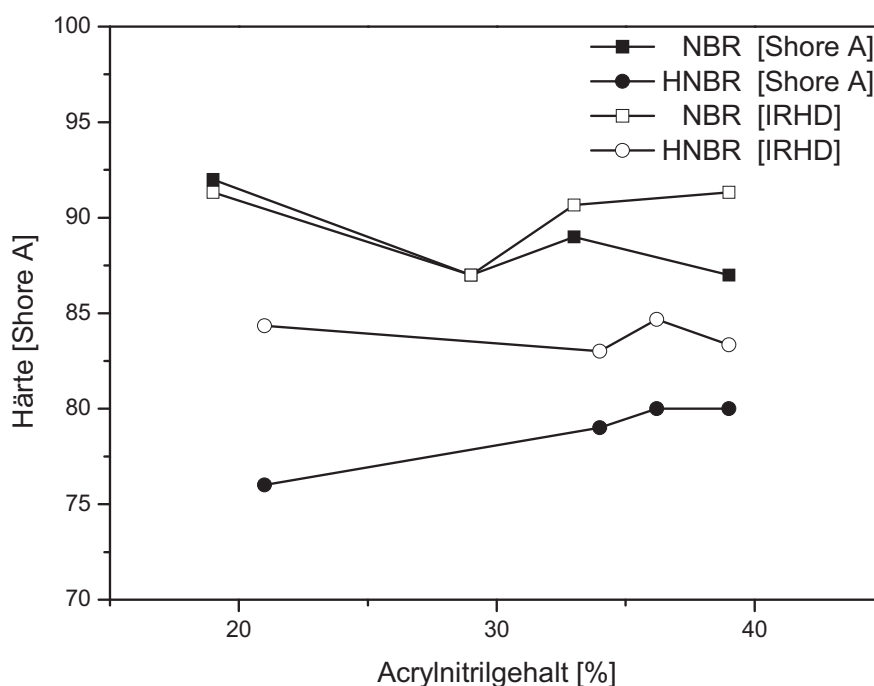


Abbildung 3.8: Härte der (H)NBR/MWCNT-Compounds der Serie I in Abhängigkeit des Acrylnitrilgehalts.

In Abbildung 3.8 sind die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit des ACN-Gehalts dargestellt. Grundsätzlich sieht man, dass die NBR/MWCNT-Compounds bei beiden Versuchen höhere Glasübergangstemperaturen aufweisen. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass für die HNBRs die Kurvenverläufe der DSC- bzw. DMA-Messung tendenziell gut zusammenpassen. Die Glasübergangstemperaturen unterscheiden sich zwar um rund 10 Kelvin, dies ist aber aufgrund der unterschiedlichen Messmethoden und Auswertungen der Versuche in einem

realistischen Bereich. Darüber hinaus ist für die Therban-Matrizes eindeutig die Tendenz zu erkennen, dass die T_g mit höherem ACN-Anteil zunimmt.

Tendenziell stimmen die Kurven der beiden Versuche für die NBR-Matrizes im Gesamten betrachtet nicht so gut überein. Jedoch ist für die Europrene-Matrizes wieder die Tendenz einer steigenden Glasübergangstemperatur mit höherem ACN-Gehalt zu erkennen.

Der Vergleich der T_g -Werte der Werkstoffe dient des Weiteren zur Überprüfung der DMA. Tendenziell sieht man, wie soeben erläutert, ein ähnliches Verhalten der T_g s und kann somit darauf schließen, dass die DMA für diese erste Versuchsserie gute Ergebnisse geliefert hat.

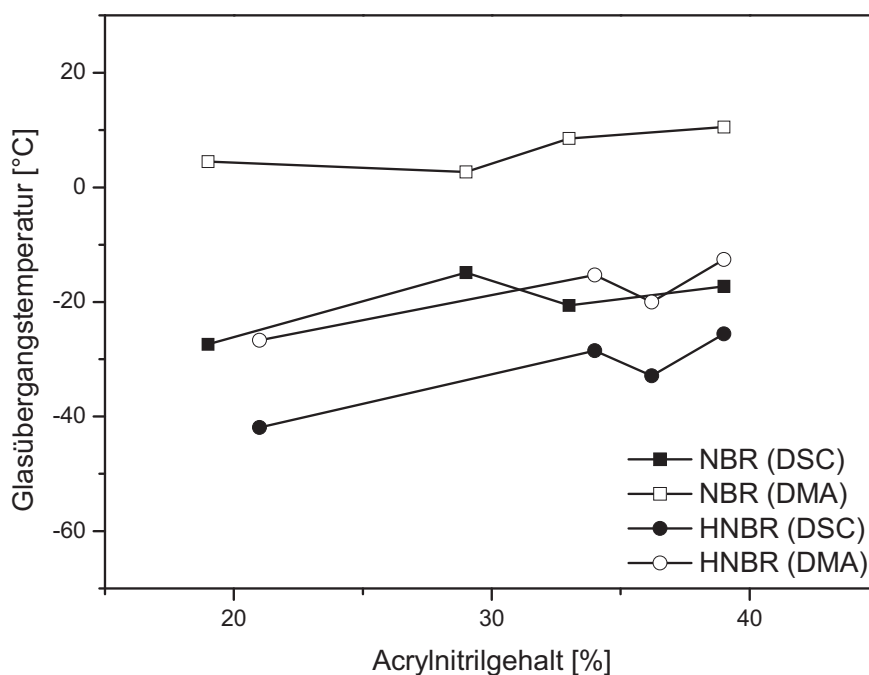


Abbildung 3.9: Glasübergangstemperaturen der (H)NBR/MWCNT-Compounds der Serie I in Abhängigkeit des Acrylnitrilgehalts aus den Versuchen DSC und DMA.

Im Folgenden werden die dynamischen Eigenschaften der (H)NBR/MWCNT-Compounds (s. Abb. 3.2 und 3.3) eingehender betrachtet. Die NBR/MWCNT-Compounds haben höhere Modulwerte bei gleicher Temperatur. In Abbildung 3.10

ist der Speichermodul bei Raumtemperatur für die verschiedenen Compounds, ermittelt aus der DMA, dargestellt. Während der Modul für die HNBR/MWCNT-Compounds in Abhängigkeit des ACN-Gehalts nahezu unverändert bleibt, sinkt dieser für die Compounds mit Europrene Matrix. Einen besonders niedrigen Modul zeigt das NBR-Vergleichsmaterial. Grundsätzlich ist das Niveau der Elastizitätsmoduln aber sehr hoch. Für die NBR/MWCNT-Compounds liegen die Moduln in einem Bereich von 43 bis 90 MPa. Die HNBR/MWCNT-Compounds haben Moduln zwischen 13 und 24 MPa. Im Allgemeinen zeigen diese Werte, verglichen mit dem von uns gemessenen Modulwert für einen HNBR mit 34 % ACN bei Raumtemperatur und 0.2 % Dehnung von weniger als 5 MPa, eine extreme Verstärkung der Matrix durch Nanotube-Modifizierung.

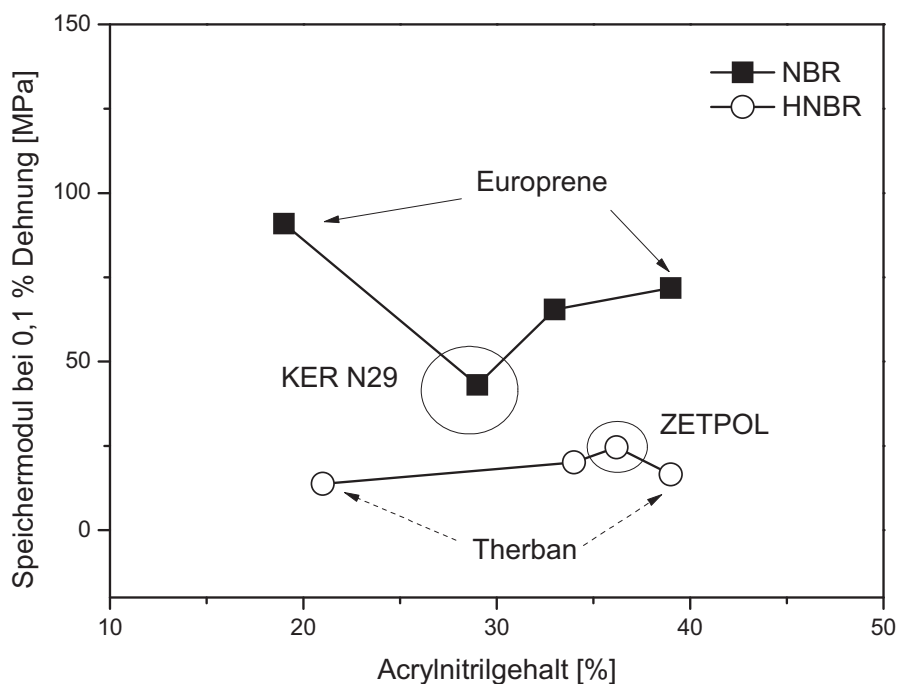


Abbildung 3.10: Speichermodul bei 0,1 % Dehnung aus der DMA bei 23°C und 1 Hz für die NBR/MWCNT-Compounds und die HNBR/MWCNT-Compounds aufgetragen in Abhängigkeit des Acrylnitrilgehalts.

Die von Likozar [Likozar und Major, 2009] erhaltenen und in Tabelle 3.4 dargestellten Werte für die Vernetzungsdichte wurde zur Erstellung eines Diagramms der Speichermoduln in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte verwendet (s. Abbildung 3.11). Wie zu erwarten war nimmt der Modul mit steigender Vernetzungsdichte zu.

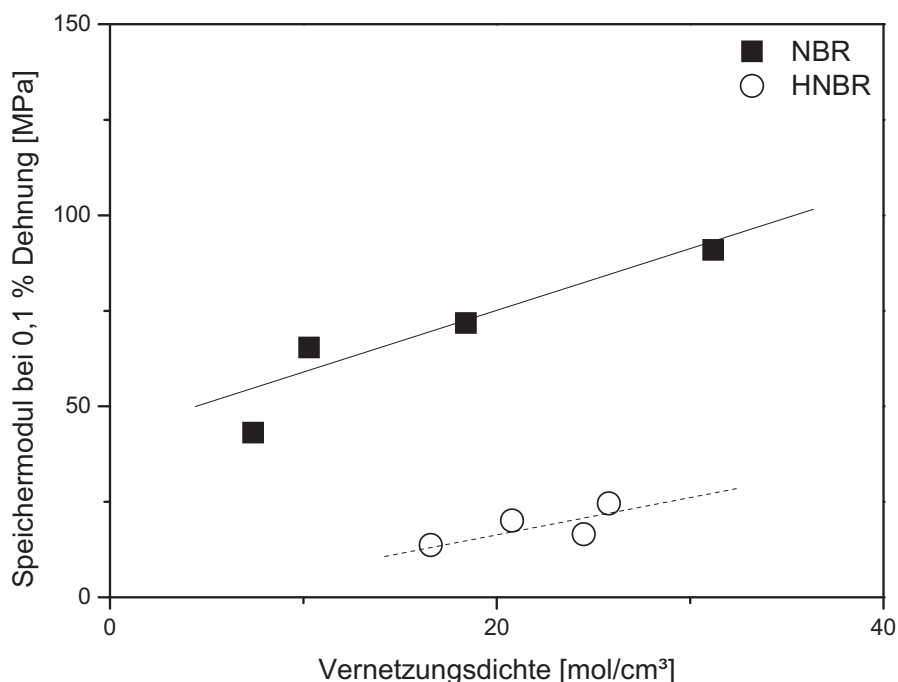


Abbildung 3.11: Speichermodul bei 0,1 % Dehnung aus der DMA bei Raumtemperatur und 1 Hz für die NBR/MWCNT-Compounds und die HNBR/MWCNT-Compounds als Funktion der Vernetzungsdichte.

Unter Berücksichtigung aller in Abschnitt 3.1 und Abschnitt 3.2 präsentierten und diskutierten Ergebnisse wurde das Elastomer Zetpol 2020 (Zeon Corporation, Jp) mit 36,2 % Acrylnitrilgehalt als bestes Matrixmaterial unter den gegebenen Parametern gefunden. Aufgrund zu langer Lieferzeiten des japanischen Herstellers musste für die Arbeit das zweitbeste Material, der HNBR Therban A3907 (LANXESS Deutschland GmbH, D) mit 34 % ACN-Gehalt, herangezogen werden.

3.3. Compounds Serie II

Nach Festlegung der Matrix auf den HNBR Therban A 3407 (LANXESS Deutschland GmbH, D), wurde dieser mit drei verschiedenen kompatibilisierten MWCNTs in drei Füllgraden gefüllt und Prüfkörper hergestellt (s. Abschnitt 2.1.4). Die Compounds der Versuchsserie II wurden sodann anhand derselben Versuche wie die Compounds der Versuchsserie I charakterisiert. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse dazu präsentiert.

3.3.1. Härteprüfung

Dieser Abschnitt dient zur Darstellung der Ergebnisse aus der Härtemessung. In Tabelle 3.5 sind die Härtewerte der Compounds und des reinen HNBRs nach Shore A und IRHD gegenübergestellt.

Hier ist eindeutig der Trend zu erkennen, dass die Härte ziemlich gleichmäßig und unabhängig vom Typ der MWCNTs mit dem Füllgrad zunimmt. Bei 20 m% MWCNTs unabhängig der Funktionalisierung ist ein Anstieg der Härte von nahezu 50 % zu vernehmen. Diese Ergebnisse werden in Abbildung 3.17 in Abhängigkeit des Füllgrades dargestellt und genauer diskutiert.

Tabelle 3.5: Ergebnisse der Härtemessung.

MWCNT [Füllgrad und Typ]	Shore A	IRHD
0 phr MWCNT	51	51
1,2 phr MWCNT	55	52
6 phr MWCNT	58	54
30 phr MWCNT	73	71
1,2 phr MWCNT-OH	54	52
6 phr MWCNT-OH	60	53
30 phr MWCNT-OH	73	71
1,2 phr MWCNT-COOH	56	52
6 phr MWCNT-COOH	58	53
30 phr MWCNT-COOH	73	71

3.3.2. Zugversuch

Auch mit den Compounds der Serie II wurden Zugversuche durchgeführt. Die berechneten Spannungs-Dehnungs Kurven sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

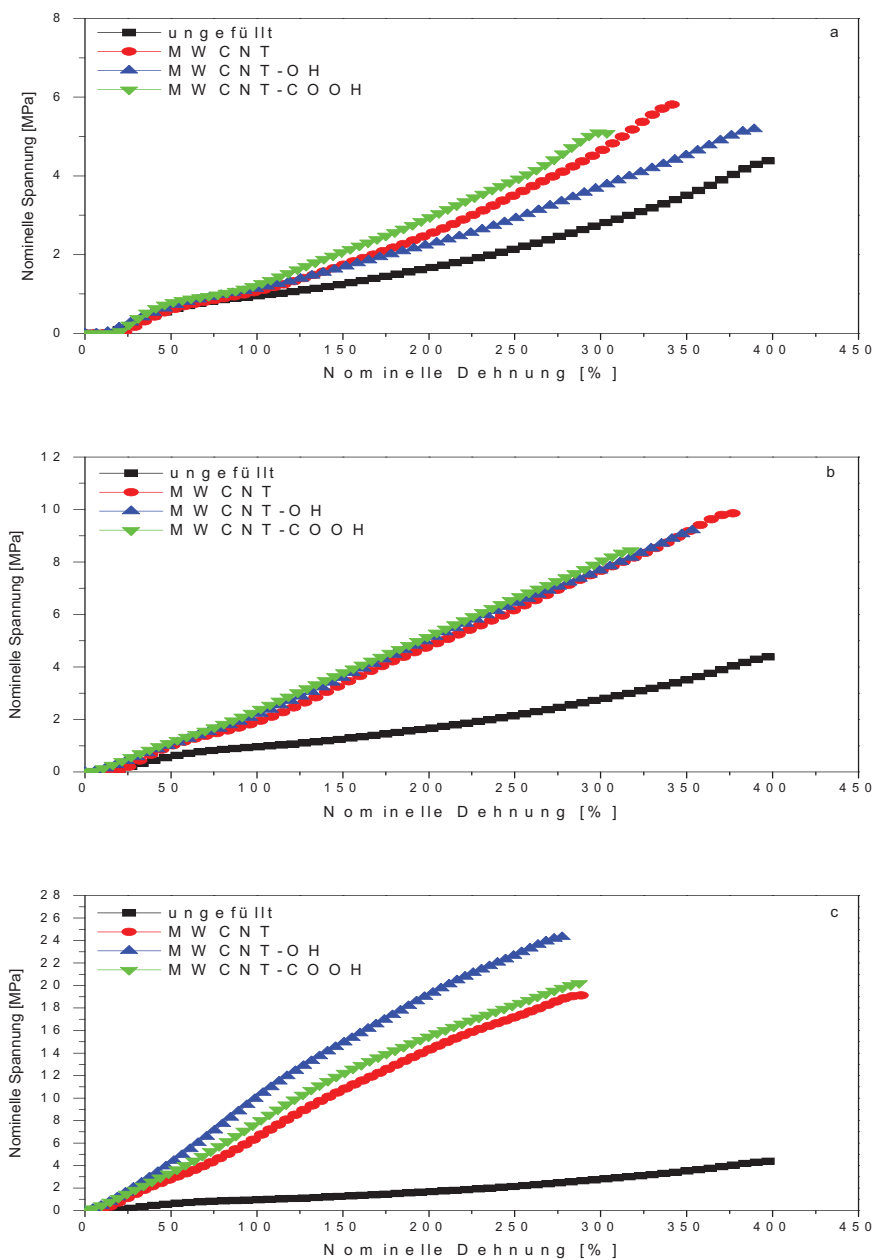


Abbildung 3.12: Graphen aus dem Zugversuch für HNBR und die HNBR/MWCNT-Compounds als nominelle Spannungs-Dehnungs-Kurven für die unterschiedlich funktionalisierten MWCNTs bei unterschiedlichen Füllgraden: a) 1 m% MWCNTs, b) 5 m% MWCNTs und c) 20 m% MWCNTs.

In diesem Diagramm ist die verstärkende Wirkung der einzelnen Füllgrade bzw. unterschiedlichen Nanotubes im Vergleich zum reinen HNBR besonders gut zu sehen. Grundsätzlich werden die Kurven der höheren Füllgrade steiler und die Reißfestigkeit nimmt extrem zu. Dabei ist aber zu beachten, dass die Reißdehnung nur geringfügig (ca. 25 %) abnimmt. Ein durchgängiger Trend bezogen auf die unterschiedliche Funktionalisierung der MWCNTs ist aber nicht zu erkennen.

Bei 1 m% MWCNTs weist das Compound mit den MWCNTs ohne Funktionalisierung (MWCNT) die höchste Reißfestigkeit von 7 MPa auf. Das Compound mit den MWCNTs mit Hydroxy-Funktionalisierung (MWCNT-OH) zeigt wiederum die höchste Reißdehnung bei 380 % hat dabei aber eine verschwindend geringere Reißfestigkeit von ca. 1 MPa.

Bei den Compounds mit 5 m% ist der Unterschied der einzelnen MWCNT viel geringer. Die Compounds zeigen ähnliche Reißfestigkeiten. Das Compound mit den MWCNTs ohne Funktionalisierung zeigt jedoch die höchste Bruchdehnung mit 370 % bei gleichzeitig höchster Reißfestigkeit von 9 MPa. Der Wert für die Reißfestigkeit hat sich mit 5 m% MWCNTs ohne Funktionalisierung nahezu verdoppelt, ohne signifikante Abnahme der Reißdehnung.

Bei den Compounds mit 20 m% MWCNTs bewirken in diesem Versuch die Carboxy-funktionalisierten MWCNTs die beste Performance. Die Reißdehnung der drei Compounds der Serie ist annähernd gleich, jedoch zeigt das beste Compound (HNBR/MWCNT-COOH) eine um 20 % höhere Reißfestigkeit als die anderen. Die carboxy-funktionalisierten MWCNTs bewirken bei einem Füllgrad von 20 m% eine Steigerung der Reißfestigkeit auf 500 % bei gleichzeitiger Abnahme der Reißdehnung von rund 25 %. Der Einfluss des Füllgrades auf die Werte aus dem Zugversuch ist in Abschnitt 3.5 noch deutlicher dargestellt.

3.3.3. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Ergebnisse der Bestimmung der Glasübergangstemperatur durch die Dynamische Differenzkalorimetrie können der Tabelle 3.6 entnommen werden.

Tabelle 3.6: Glasübergangstemperaturen für die vernetzten und unvernetzten Compounds.

	unvernetzt	vernetzt
MWCNT [Füllgrad und Typ]	T_g [°C]	T_g [°C]
0 phr MWCNT	-29.2	-27.1
1,2 phr MWCNT	-28.4	-25.5
6 phr MWCNT	-29.1	-25.8
30 phr MWCNT	-29.2	-25.9
1,2 phr MWCNT-OH	-28.9	-26.7
6 phr MWCNT-OH	-28.9	-25.5
30 phr MWCNT-OH	-28.5	-25.9
1,2 phr MWCNT-COOH	-29.4	-25.3
6 phr MWCNT-COOH	-29.2	-25.7
30 phr MWCNT-COOH	-28.2	-25.9

Die MWCNTs haben einen sehr geringen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur der Compounds. Es lässt sich jedoch die Tendenz erkennen, dass die Temperatur mit steigendem Füllgrad in kleinem Ausmaß steigt. Ein Einfluss der Kompatibilisierung ist nicht zu erkennen. Die Ergebnisse werden in Abbildung 3.16 in Abhängigkeit des Füllgrades dargestellt, mit den Ergebnissen aus der DMA verglichen und genauer diskutiert.

3.4. Dichtemessung

Dieser Abschnitt behandelt die Ergebnisse aus der Bestimmung der Dichte der verschiedenen Compounds. Sie können die einzelnen Werte können der Tabelle 3.7 entnommen werden.

Tabelle 3.7: Dichtewerte der einzelnen Compounds.

MWCNT [Füllgrad und Typ]	ρ [kg/m ³]
0 phr MWCNT	1013.9
1,2 phr MWCNT	1016.6
6 phr MWCNT	1043.2
30 phr MWCNT	1136.0
1,2 phr MWCNT-OH	1011.6
6 phr MWCNT-OH	1030.4
30 phr MWCNT-OH	1126.7
1,2 phr MWCNT-COOH	1014.7
6 phr MWCNT-COOH	1044.9
30 phr MWCNT-COOH	1137.5

Ähnlich wie bei der Härte haben die unterschiedlichen Typen der MWCNTs scheinbar keinen Einfluss auf die Dichte der Compounds. Es lässt sich jedoch die Tendenz erkennen, dass die Dichte mit steigendem Füllgrad zunimmt. Ein Diagramm der Dichte in Abhängigkeit des Füllgrades für die drei unterschiedlich funktionalisierten MWCNTs ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

3.5. Vergleich der Compounds Serie II: Verstärkungspotential von MWCNTs

Nach Ermittlung des HNBR Therban A3907 (LANXESS Deutschland GmbH, D) sollte der Einfluss verschiedener MWCNTs auf die Compounds der Serie I in Abhängigkeit des Füllgrades untersucht werden. Es gilt das Verstärkungspotential der Compounds zu eruieren.

Auch in diesem Kapitel soll der Zugversuch als erster mechanischer Versuch Aufschlüsse über die Wirkung der Füllstoffe bringen. In den Abbildungen 3.14 bis 3.16 werden Ergebnisse aus dem Zugversuch, Reißdehnung, Reißfestigkeit und Elastizitätsmodul, dargestellt.

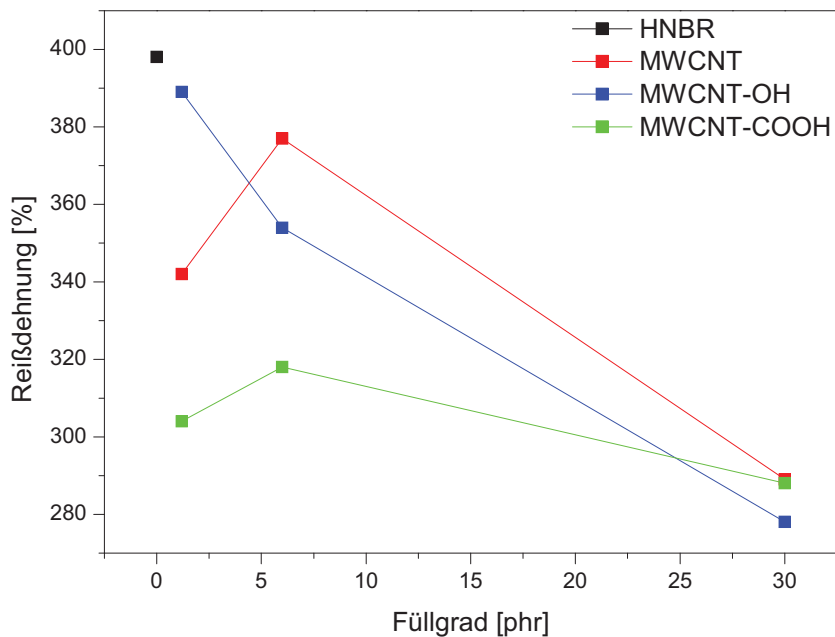


Abbildung 3.13: Reißdehnung der Compounds aus HNBR und (funktionalisierten) MWCNTs in Abhängigkeit des Füllgrades.

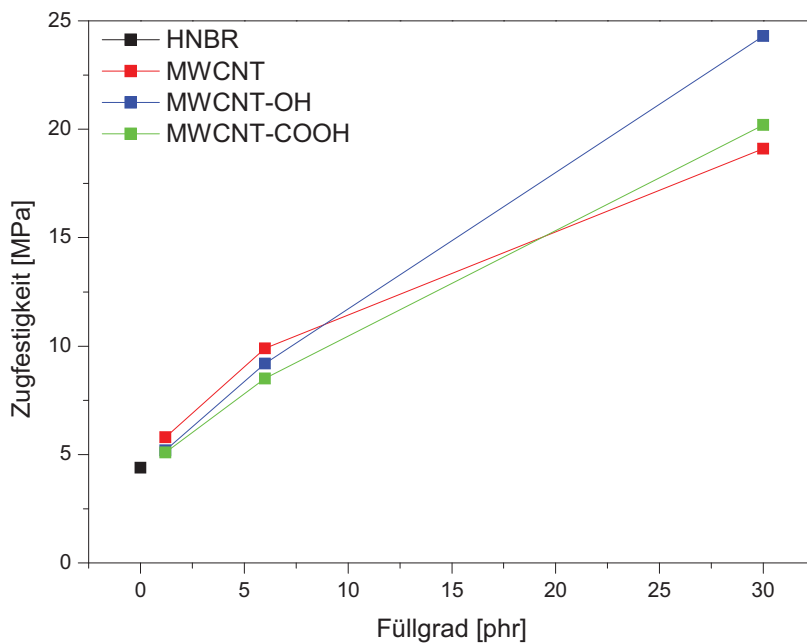


Abbildung 3.14: Reißfestigkeit der Compounds aus HNBR und (funktionalisierten) MWCNTs in Abhängigkeit des Füllgrades.

Die Reißdehnung nimmt mit den MWCNTs als Füllstoff im Vergleich zum reinen HNBR ab. Für das Compound mit den hydroxy-funktionalisierten MWCNTs nimmt die Reißdehnung mit steigendem Füllgrad weiter ab. Die beiden anderen Compounds durchlaufen jedoch bei 5 m% ein Maximum. Bei einem Füllgrad von 20 m% haben alle Compounds vergleichbare Dehnungswerte.

Die kleinste Reißdehnung bei einem Füllgrad von 20 m% MWCNT-OH ist lediglich um ein Viertel geringer als die Reißdehnung von reinem HNBR.

Die Reißfestigkeit steigt mit zunehmenden Füllgrad im Vergleich zum reinen HNBR stark an. Bei 20 m% MWCNTs in der Matrix zeigt das Compound mit den hydroxy-funktionalisierten MWCNTs die absolut höchste Reißfestigkeit.

Der Einfluss der Füllstoffe ist bei 1 m% Füllgrad noch relativ gering doch schon 5 m% MWCNTs bewirken eine Verdoppelung der Reißfestigkeit für das Compound mit unfunktionalisierten MWCNTs. Die Verstärkung der HNBR Matrix ergibt bei 20 m% MWCNT-OH einen fünfmal höheren Wert für die Reißfestigkeit im Vergleich zu reinem HNBR.

Die Werte für den Elastizitätsmodul bei 200 % Dehnung verhalten sich vergleichbar zu den Ergebnissen der Reißfestigkeit. Mit steigendem Anteil an (funktionalisierten) MWCNTs in den Compounds nimmt der E-Modul zu. Im Fall der hydroxy-funktionalisierten MWCNTs ergibt sich bei 20 m% ein E-Modul von 8 MPa. Im Vergleich dazu hat der HNBR einen Modul von 1 MPa.

Kombiniert man nun die Schlussfolgerungen aus dem Zugversuch muss man den positiven Einfluss der MWCNTs hervorheben. Die hydroxy-funktionalisierten MWCNTs bewirken bei einem Füllgrad von 20 m% eine Steigerung des E-Moduls auf 800 % und eine Zunahme der Reißfestigkeit auf 500 % bei einer Abnahme der Reißdehnung von lediglich 25 % im Vergleich zu HNBR.

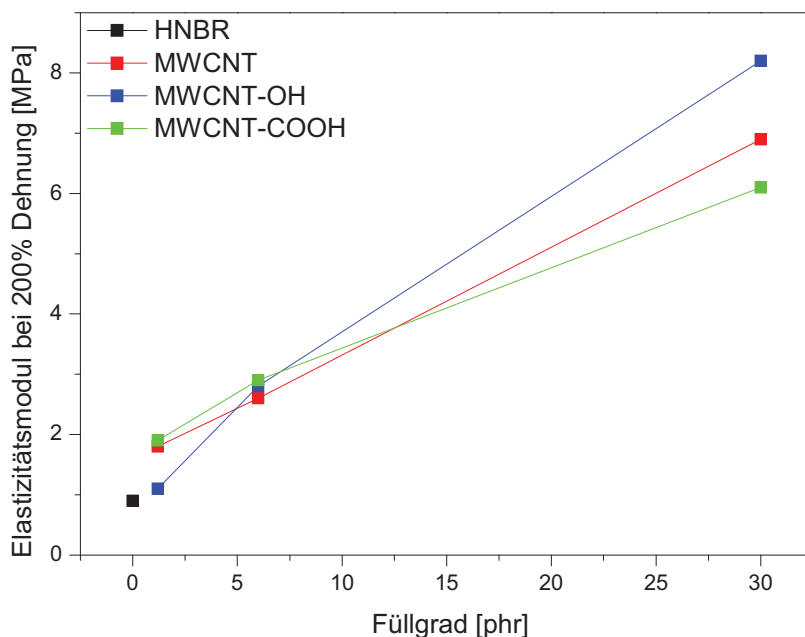


Abbildung 3.15: Elastizitätsmodul bei 200 % Dehnung der Compounds aus HNBR und (funktionalisierten) MWCNTs in Abhängigkeit des Füllgrades ermittelt aus dem Zugversuch.

Betrachtet man die Ergebnisse der DSC-Messung so sieht man, dass die Glasübergangstemperaturen der Compounds scheinbar unabhängig vom Typ der MWCNTs und vom Füllgrad sind. Die DSC-Messungen liefern diesbezüglich besonders aufschlussreiche Ergebnisse. Die unterschiedlichen Temperaturniveaus der beiden Versuche sind in einem realistischen Bereich, berücksichtigt man die unterschiedlichen Messverfahren und deren Auswertung. Untersucht man die Ergebnisse der T_g -Werte aus der DMA genauer, reißen die beiden T_g s für die Compounds, gefüllt mit je 5 m% MWCNT und MWCNT-COOH, nach unten aus. Dieses Phänomen ist nicht erklärbar und mitunter ein Grund der aufgestellten Vermutung, dass es bei der DMA der Versuchsserie II ein mess- bzw. gerätetechnisches Problem gab.

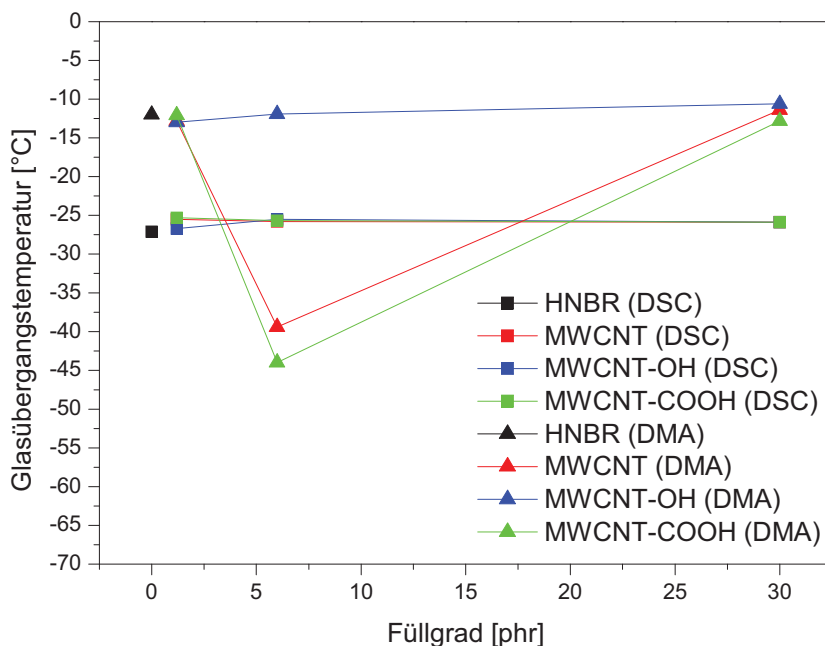


Abbildung 3.16: Gegenüberstellung der Glasübergangstemperaturen der (funktionalisierten) HNBR/MWCNT Compounds aus den Versuchen DSC und DMA.

In den folgenden Abbildungen 3.18 und 3.19 werden die Ergebnisse aus der Dichte- und Härtemessung in Abhängigkeit des Füllgrades dargestellt. Sowohl bei den Ergebnissen für die Dichte als auch für die Härte lassen sich keine qualitative Aussage über unterschiedliche Kompatibilisierungen treffen. Die Werte liegen bei allen drei Compounds sehr nahe beieinander und scheinen lediglich von der Menge an Füllstoff abhängig zu sein. Es ist kein Einfluss der unterschiedlichen MWCNT-Typen zu erkennen.

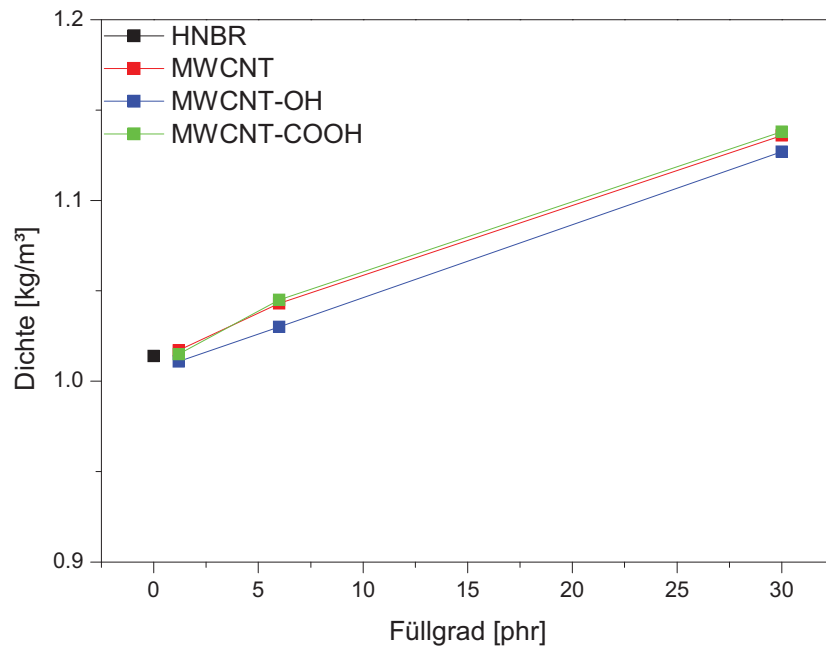


Abbildung 3.18: Ergebnisse der Dichtemessung für die (funktionalisierten) HNBR/MWCNT Compounds.

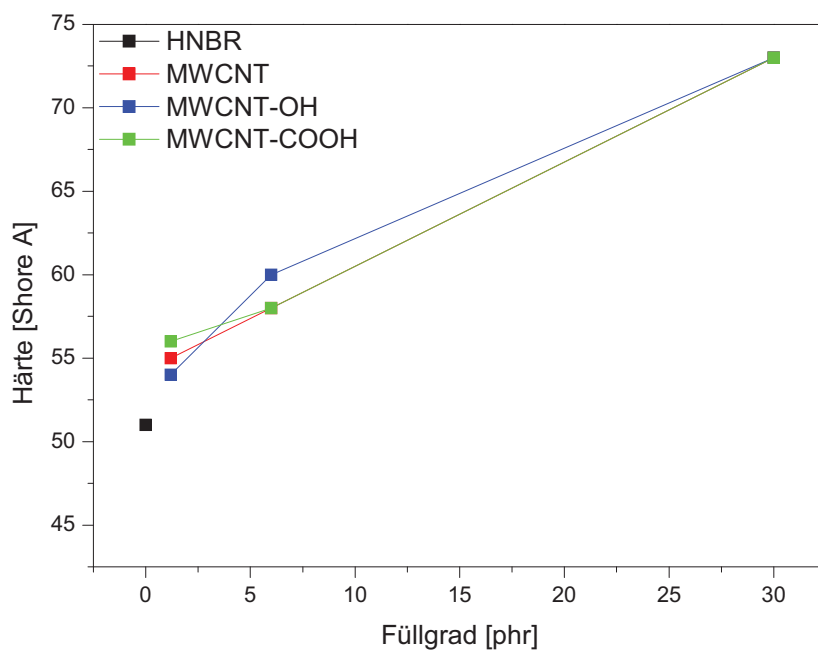


Abbildung 3.19: Ergebnisse der Härtemessung für die (funktionalisierten) HNBR/MWCNT Compounds.

4. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Das Ziel dieser Arbeit war es, das Potential von MWCNTs als aktive Füllstoffe für Elastomere auf Basis von NBR und HNBR mit unterschiedlichem Acrylnitrilgehalt systematisch zu untersuchen. Das durchgeführte Untersuchungsprogramm umfasste sowohl das mechanische Verhalten anhand der Härte und des Zugversuches, das thermische Verhalten zur Ermittlung der Glasübergangstemperaturen (T_g) mittels dynamisch-mechanischer Analysen und DSC-Versuchen und Messungen zur Dichtebestimmung.

Methodisch wurde für die genannte Problemstellung folgende Vorgangsweise gewählt. Über einen praxisnahen, in der Elastomerindustrie gängigen Feststoffcompoundierprozess sollte zunächst die Herstellbarkeit von Compounds und die erzielbare Dispergierqualität der MWCNTs aufgezeigt und überprüft werden. Dazu wurden in einer ersten Phase (Compounds Serie I) zunächst die ausgewählten Elastomer matrices mit einem definierten MWCNT-Anteil von 20 m% compoundiert und anschließend untersucht. Ziel dieser Versuchsserie war, die Elastomer matrix mit dem besten Verbesserungspotential durch Modifizierung mit Nanotubes auszuwählen. In der zweiten Phase (Compounds Serie II) wurde diese Elastomer matrix dann für die Herstellung weiterer Compounds unter Variation des MWCNT-Anteils (1 m%, 5 m%, 20 m%), sowie der MWCNT-Kompatibilisierung (unmodifiziert, hydroxyl- und carboxyl-modifiziert) eingesetzt.

Die im technischen Feststoffcompoundierprozess erzielbare Dispergierqualität der MWCNTs wurde über mittels Transmissionselektronenmikroskopie überprüft. Dabei stellte sich heraus, dass die Verteilung der eingebrachten MWCNTs in den einzelnen Compounds zwar unterschiedlich, aber generell von durchaus hoher Qualität war, wenn auch teilweise Agglomeratbildungen nicht vollständig vermieden werden konnten. Damit wurde zunächst der Nachweis erbracht, dass industriell-technische Compoundierprozesse durchaus für die Einbringung von MWCNTs in Elastomer matrixsysteme geeignet sind.

Für die Compounds der Serie I zur Auswahl des Matrixsystems mit dem größten Verbesserungspotential wurden NBR- und HNBR-Matrices von je einem Hersteller mit unterschiedlichem Acrylnitrilgehalt (ACN-Gehalt) verwendet. Zum Vergleich wurden je ein weiterer NBR- und HNBR-Typ eines anderen Herstellers in das

Untersuchungsprogramm miteinbezogen. Zur Vernetzung wurde in allen Elastomermatrices Dicumylperoxid mit konstantem Gewichtsanteil (15 phr) bezogen auf die Elastomermatrix eingesetzt was in den unterschiedlichen Matrix-Systemen zu unterschiedlichen Vernetzungsdichten führte. Auf Grund dieser Vorgangsweise entspricht die Konzentration des Peroxids für die einzelnen Matrixsysteme jedoch nicht den Empfehlungen der Hersteller dieser Elastomere für eine optimale Vernetzung.

Generell wurde gefunden, dass die Compounds mit NBR-Matrix im Vergleich zu den Compounds mit HNBR-Matrix eine höhere Dichten, höhere Glasübergangstemperaturen, höhere Härtewerte, höhere Modulwerte und geringere Reißdehnungen aufweisen. Den ACN-Gehalt betreffend wurden keine eindeutigen Abhängigkeiten festgestellt, was vermutlich auf Effekte im Zusammenhang mit der nicht optimalen Vernetzung auf Grund der konstanten Peroxidkonzentration in allen Matrixsystemen zurückzuführen ist. Die besten mechanischen Kennwerte mit Reißfestigkeiten im Bereich von 20 bis 27 MPa bei über 180 % Reißdehnung wurden für HNBR-Matrixsysteme mit etwa 35 % ACN-Anteil gefunden, sodass eines dieser Matrixsystemesysteme (Therban A3907; LANXESS Deutschland GmbH, D) für die weiteren Untersuchungen der Phase II ausgewählt wurde.

Im Rahmen der Untersuchungen der Phase II konnte eine verstärkende Wirkung der MWCNTs schon bei einem Füllgrad von 1 m% nachgewiesen werden, wobei sowohl die Modulwerte als auch die Festigkeiten mit steigendem MWCNT-Anteil noch deutlich zunahmen. Gleichzeitig verringerten sich die Reißdehnungswerte nur geringfügig. Die Werte für Härte und Dichte stiegen erwartungsgemäß mit steigendem MWCNT-Anteil an, während kein Einfluss des MWCNT-Anteils auf die Glasübergangstemperatur feststellbar war. Auch führte die MWCNT-Kompatibilisierung zu keinem signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften. Die besten mechanischen Kennwerte im Zugversuch wurden für ein Compound mit 20 m% hydroxyl-funktionalisierten MWCNTs ermittelt, bei dem die Reißfestigkeiten 24 MPa und die Reißdehnungen 300 % betragen.

5. LITERATURVERZEICHNIS

1. Bachtold A., Hadley P., Nakanishi T. und Dekker C., "Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors", *Science*. 294, 2001.
2. Baughman R.H., Zakhidov A.A. und de Heer W.A., "Carbon nanotubes - the route toward applications", *Science*, 297, 787–792, 2002.
3. Bokobza L., "Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review", *Polymer* 48, 2007.
4. Borowski A., „Mini-Partikel im Essen – Rote Milch und Pizza Multi“, *Süddeutsche Zeitung*, 2. November 2006.
5. Gao J.B., Itkis M.E., Yu A.P., Bekyarova E., Zhao B. und Haddon R.C., "Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber", *Journal Of The American Chemical Society* 127, 3847–3854, 2005.
6. Girifalco L.A., Hodak M. und Lee R.S., "Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential", *Physical Review B*, 62, 13104–13110, 2000.
7. Harris P. J. F., „Carbon Nanotubes and Related Structures“, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
8. Hofmann W., „Kautschuktechnologie“, Gentner Verlag, Stuttgart, 1980.
9. Huang J.E., Li X.H., Xu J.C. und Li H.L., „Well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films“, *Carbon* 41, 2731-2736, 2003.
10. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M. und Gorga R.E., *Journal of Composite Materials* 40, 1511, 2006.
11. Iijima S., *Nature* 354, 56, 2006.
12. Konrad E. und Tschunkur E.: DE 658.172, 1930.
13. Lanxess.com: (<http://techcenter.lanxess.com/trp/americas/en/products/types/index.jsp?pid=452>), 2010.

14. Likozar B. und Major Z., "Morphology, mechanical, structural, thermodynamic, and functional properties of (hydrogenated) nitrile rubber/(un)functionalized multi-walled carbon nanotubes composites prepared by melt compounding: 1. The effect of acrylonitrile content and hydrogenation, submitted to *Macromolecules*, 2009.
15. Lu L., Yinghao Z., Zhang Y., Ong C. und Guo S. "Reinforcement of hydrogenated carboxylated nitrile-butadiene rubber by multi-walled carbon nanotubes", *Applied Surface Science* 255, 2008.
16. Maiti M., Bhattacharya M. und Bhowmick AK. "Elastomer Nanocomposites", *Rubber Chemistry and Technology* 81, 2008.
17. Mirfakhrai T., Madden JDW. und Baughman RH., *Materials today* 10, 2007.
18. O'Connell M.J., "Carbon Nanotubes – Properties and Applications"; CRC Press, Boca Raton (FL), 2006.
19. Ozin G.A. und Arsenault A.C., "Nanotechnology", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
20. Röthemeyer F und Sommer F., „Kautschuktechnologie“, Hanser, Wien, 2001.
21. Stelzer S., „Nanopartikelverstärkte Epoxidharze – Stand der Technik“, Bachelorarbeit am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben; Leoben, 2008.
22. Tjong S.C., *Materials Science and Engineering R* 53, 73, 2006.
23. Wang Y., Wei F., Guohua L., Yu H. und Gu G. „The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor, *Chemical Physics Letter* 364, 2002.
24. Yang H., Tian M., Jia QX., Shi JH., Zhang LQ., Lim SH., Yu ZZ. und Mai YW. "Improved mechanical and functional properties of elastomer/graphite nanocomposites prepared by latex compounding", *Acta Materialia* 55, 2007.
25. Zhang X.F., Sreekumar T.V., Liu T. und Kumar S., "Properties and structure of nitric acid oxidized single wall carbon nanotube films", *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 16435–16440, 2004.