

# **Untersuchungen zur Tribologie und zum Benetzungsverhalten von Elastomerkompositen**

**Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades**

**DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN**

**Dr. rer. nat.**

**genehmigte Dissertation**

**von**

**Dipl.-Chem. Univ. Christian Wolfgang Karl**

**geboren am 02. August 1981 in VS-Schwenningen**

**2014**

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Giese  
Koreferent: Prof. Dr. rer. nat. Alexander Böker  
Tag der Promotion: 22.09.2014

## **Meiner Familie**

*„Wege, die in die Zukunft führen, liegen nie als Wege vor uns. Sie werden zu Wegen erst dadurch, dass man sie geht.“*

Franz Kafka (1883 - 1924)

Schlagwörter: Elastomerkomposite, Nanomaterialien, Reibkoeffizient, Kontaktwinkel, Modifizierte Wilhelmy Methode, Tribometer, Sol-Gel-Technik, Gleitlacke, Graphen

Key words: elastomer composites, nanomaterials, friction coefficient, contact angle, modified Wilhelmy method, tribometer, sol-gel technique, sliding lacquer, graphene

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Reibungs- und Benetzungspänomenen von Elastomeren. In beiden Fällen spielt sowohl die Rauheit als auch die chemische Zusammensetzung der Oberfläche eine wesentliche Rolle. Es existieren verschiedene Möglichkeiten die Reibung und den Verschleiß von Elastomerkompositen zu reduzieren. Dazu gehören der Einsatz von reibungsarmen Füllstoffen, die Oberflächenbehandlung von Elastomeren sowie die Verwendung von rauen Elastomeroberflächen. Durch die Benetzung von Oberflächen, z. B. mittels Tensidlösungen, kann Reibung ebenfalls reduziert werden. Es wurden unterschiedliche Elastomere bzw. Elastomeroberflächen chemisch modifiziert und verschiedene Reib-Substrate als Modelloberflächen, wie Stahl, Blech und Glas, eingesetzt. Mit Lack beschichtete Elastomere, Polyalkoxysiloxan (PAOS) enthaltene Elastomere und mit Graphenen gefüllte Elastomerkomposite wurden hergestellt, um die Reibung von Elastomeren zu reduzieren. Ihre chemische Zusammensetzung wurde mittels ATR-FTIR, REM-EDX und XPS ermittelt. Die Topographie der Komposite und die Lackdicke wurden unter Einsatz von REM, Weißlichtinterferometrie, AFM und Digitalmikroskopie untersucht. Die gleichmäßige Verteilung der Füllstoffe wurde anhand von Dispersionsuntersuchungen mittels DIAS und REM-Untersuchungen nachgewiesen. Rauheitsparameter wurden aus Weißlichtinterferometrie-, AFM- und Tastschnittgerät-Messungen gewonnen. In nahezu allen Fällen wurde eine signifikante Reduzierung von Reibung erreicht. Hierbei auftretende Stick-Slip-Effekte wurden beschrieben und traten z. T. durch die Modifizierung der Komposite nicht mehr auf bzw. wurden deutlich verringert. Zudem wurden Abriebuntersuchungen an den verwendeten Materialien durchgeführt; bei allen eingesetzten Systemen trat nur in geringem Umfang abrasiver Verschleiß auf. Des Weiteren wurde die Benetzung von glatten und rauen Elastomerkompositen am Beispiel der mit Lack beschichteten Proben und der PAOS-Komposite untersucht. An den lackierten Elastomeren wurden dazu dynamische Kontaktwinkeluntersuchungen mittels modifizierter Wilhelmy-Methode durchgeführt. Dabei wurde diese Methode erstmals für sehr raue Oberflächen eingesetzt. Bei den unbeschichteten Proben wurden neben dynamischen Messungen vergleichend statische Untersuchungen mittels sessile drop-Methode in Betracht gezogen, die ebenfalls bei der Untersuchung der PAOS-Komposite angewendet wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die aus den Messungen gewonnen Rauheitsparameter, wie z. B. Mittenrauwerte und Standardabweichungen, die aus Höhenverteilungen ermittelt wurden, gut mit der Kontaktwinkelhysterese der Elastomerkomposite korrelieren. Dies konnte anhand vergleichender Untersuchungen, bei denen aufgeraute PTFE-Proben verwendet wurden, gezeigt werden. Die aus den Wilhelmy-Messungen ermittelten Gleichgewichtskontaktwinkelwerte sind abhängig von der Polarität der eingesetzten Lösungsmittel und zeigen insbesondere im Fall von statischen Kontaktwinkeln auf rauen Oberflächen große Abweichungen im Vergleich zu den Ergebnissen, die aus den dynamischen Messungen resultierten. Die Oberflächenenergien der PAOS-Komposite sind abhängig vom PAOS-Gehalt und der Temperungsdauer.

## Abstract

This treatise deals with an investigation into the friction and wetting phenomena of elastomers. Both of these phenomena depend strongly on the surface roughness and the chemical composition. Friction can be reduced in a variety of ways in order to avoid wear of elastomer composites. These include the use of low friction fillers, the surface treatment of elastomers as well as rough elastomeric surfaces. If surfaces are wetted with surfactant solutions, this can likewise reduce friction.

Different types of elastomers or elastomeric surfaces were modified chemically. Depending on the system, different model substrates of steel, car glass and varnished sheets were used. Varnished elastomer composites, polyalkoxysiloxane (PAOS) containing elastomers and graphene-filled elastomeric composites were prepared in order to reduce friction. The chemical composition of these elastomer composites were investigated by means of ATR-FTIR, SEM-EDX and XPS. SEM, white light interferometry and digital microscopy have been helpful to determine the topography and coating thickness. DIAS and SEM dispersion analysis have enabled precise verification of the homogeneous distribution of fillers. Roughness parameters were obtained using white light interferometry, AFM and the stylus instrument. In nearly all cases a significant level of friction reduction has been achieved. The resulting stick-slip phenomena were described. Surface modification led to a significant reduction or complete disappearance of them. Moreover, the wear and tear on the used materials were established with abrasive attrition occurring only to a very limited extent.

Furthermore, varnished composites and elastomers including PAOS particles have served to study the wetting of smooth and rough elastomer composites in more detail. In this context dynamic contact angle measurements on the basis of the slightly adapted Wilhelmy method have been carried out to investigate the wettability of the varnished elastomers. This dynamic method was first developed experimentally for very rough surfaces. Various dynamic Wilhelmy and static sessile drop measurements on these uncoated elastomer composites have been conducted. The PAOS composites have been statically analyzed as well. An analysis of the investigated elastomeric model systems has clearly shown that roughness parameters such as mean roughness values and standard deviations from height distributions correlate well with contact angle hysteresis values. This was confirmed by a comparative analysis of roughened PTFE samples. The equilibrium contact angles obtained by dynamic measurements depend on the solvent and its polarity. Static contact angles on rough surfaces involve considerable deviations compared to the results gained from dynamic measurements. PAOS content and annealing time prove to be the decisive factors when it comes to the surface energies of composites.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Zielsetzung und Lösungsweg</b> .....	<b>5</b>
<b>3. Elastomere und Elastomerkomposite</b> .....	<b>7</b>
3.1 Kautschuke und Elastomere .....	7
3.1.1 Ethylen-Propylen-Dienkautschuk (EPDM).....	7
3.1.2 Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR).....	9
3.1.3 Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR).....	10
3.2 Vernetzung .....	12
3.2.1 Schwefelvernetzung .....	14
3.2.2 Peroxidische Vernetzung.....	18
3.3 Additive .....	21
3.4 Verstärkung durch Füllstoffe .....	22
3.4.1 Füllstoffe .....	22
3.4.2 Kohlenstoffbasierende Füllstoffe .....	23
3.4.2.1 Ruß.....	24
3.4.2.2 Kohlenstoffnanoröhren .....	26
3.4.2.3 Graphen, Graphit und Graphitische Kohlenstoffe .....	28
3.4.3 Mineralische Füllstoffe .....	32
3.4.3.1 Kieselsäure.....	32
3.4.3.2 Nicht verstärkende mineralische Füllstoffe .....	34
3.4.4 Einarbeitung von Ruß und Kieselsäure .....	35
3.4.5 Füllstoffdispersion.....	37
3.4.6 Verstärkungsmechanismen.....	38
3.5 Verformungsverhalten von Elastomeren.....	40
3.5.1 Thermodynamische Theorie der Gummielastizität .....	40
3.5.2 Statistische Theorie der Gummielastizität.....	41
3.6 Viskoelastische Eigenschaften .....	44
3.6.1 Temperaturabhängigkeit.....	45
3.6.2 Zeitabhängigkeit .....	46
3.6.2.1 Statische Beanspruchung .....	46
3.6.2.2 Dynamische Beanspruchung .....	48
3.6.2.3 Energiedissipation .....	49

---

3.6.3	Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip .....	49
<b>4.</b>	<b>Theoretische Grundlagen zur Tribologie und zur Benetzung von Elastomeren .....</b>	<b>51</b>
4.1	Physikalische Mechanismen zur Gummireibung .....	51
4.1.1	Experimentelle Untersuchungen zur Gummireibung .....	51
4.1.2	Aufteilung der Gesamtreibkraft in Adhäsions- und Hysterese-Komponente ....	54
4.2	Abrieb und Verschleiß von Elastomerkompositen.....	56
4.3	Einfluss der Alterung auf die Reibeigenschaften von Elastomeren .....	59
4.4	Einflussfaktoren zur Reduzierung von Reibung und Verschleiß .....	60
4.4.1	Chemische Zusammensetzung .....	62
4.4.2	Rauheit .....	63
4.4.3	Grenzflächenspannung und Benetzung .....	65
4.4.3.1	Thermodynamik von Grenzflächen .....	65
4.4.3.2	Kontaktwinkel idealer und realer Oberflächen.....	67
4.4.3.3	Adhäsionsarbeit .....	70
4.4.3.4	Kontaktwinkelhysterese.....	71
4.5	Methoden zur Untersuchung der Benetzung von Oberflächen .....	72
4.5.1	Kontaktwinkelbestimmung mittels sessile drop-Methode (statisch) .....	73
4.5.2	Kontaktwinkelbestimmung mittels modifizierter Wilhelmy Methode (dynamisch).....	74
4.5.3	Berechnung von Oberflächenenergien mittels OWRK-Methode .....	75
<b>5.</b>	<b>Systematische Untersuchungen zum Einfluss der Rauheit auf die Kontaktwinkelhysterese.....</b>	<b>77</b>
5.1	Vergleichende Kontaktwinkeluntersuchungen an PTFE .....	77
5.2	Kontaktwinkeluntersuchungen an SBR-Kompositen in Abhängigkeit von der Polarität der Lösungsmittel .....	80
5.2.1	Charakterisierung der Topographie und Rauheit mittels weißlichtinterferometrischer Untersuchungen .....	80
5.2.2	Dynamische Kontaktwinkeluntersuchungen (Wilhelmy-Methode).....	82
5.2.3	Vergleich von statischen und dynamischen Kontaktwinkeln .....	87
<b>6.</b>	<b>Beschichtung von Elastomeren mit Gleitlacken .....</b>	<b>89</b>
6.1	Herstellung beschichteter Elastomere .....	89
6.2	Chemische Zusammensetzung der Elastomerkomposite .....	92
6.3	Topographie, Rauheit und Kontaktwinkelhysterese beschichteter Elastomere .....	95
6.4	Stick-Slip-Verhalten von beschichteten Elastomeren .....	102

6.5	Reibuntersuchungen auf Blech, Stahl und Glas .....	104
6.5.1	Tribometrische Untersuchungen: Einfluss der Beschichtung .....	104
6.5.2	Bestimmung der Reibkoeffizienten mittels Friction Peel Tester und Tribometer .....	105
6.6	Abriebuntersuchungen an beschichteten Kompositen .....	107
<b>7.</b>	<b>Oberflächenveredelung durch Sol-Gel-Technik .....</b>	<b>113</b>
7.1	Herstellung der PAOS-Elastomerkomposite.....	113
7.1.1	Synthese und Modifizierung von PAOS .....	113
7.1.2	Erzeugung der Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PAOS-Oberflächenstrukturen.....	115
7.2	Charakterisierung der PAOS-Proben .....	116
7.2.1	ATR-FT-IR-Untersuchungen .....	116
7.2.2	XPS-Untersuchungen .....	119
7.3	Einfluss des PAOS-Gehalts und des Temperns auf die Oberflächenenergie.....	120
7.4	Dispersionsuntersuchungen, mechanische und dynamisch- mechanische Eigenschaften der PAOS-Komposite .....	126
7.5	Reduzierung von Stick-Slip auf Stahl- und Glasoberflächen.....	129
7.6	Abriebuntersuchungen .....	131
<b>8.</b>	<b>Lubrikationseffekte von Graphenkompositen.....</b>	<b>133</b>
8.1	Probenpool: Übersicht.....	134
8.1.1	Verwendete Kohlenstoffnanomaterialien.....	134
8.1.2	Graphen- und Graphit-Elastomerkomposite .....	138
8.2	Rheometrische Eigenschaften .....	139
8.2.1	SBR-Komposite .....	139
8.2.2	NBR-Komposite.....	141
8.3	Dispersionsuntersuchungen, mechanische und dynamisch- mechanische Eigenschaften der Graphen-Komposite.....	142
8.3.1	Dispersionsuntersuchungen.....	142
8.3.2	Dynamisch-mechanische Eigenschaften .....	143
8.3.3	Mechanische Eigenschaften .....	144
8.4	Reibuntersuchungen auf Stahl und Glas .....	149
8.4.1	Trockenreibung auf Stahl .....	149
8.4.2	Trockenreibung auf Glas .....	158
8.5	Abriebuntersuchungen .....	165
<b>9.</b>	<b>Experimentelle Methoden und Materialien.....</b>	<b>167</b>
9.1	Probenherstellung und Charakterisierung .....	167

---

9.1.1	Unbeschichtete und beschichtete Elastomerkomposite.....	167
9.1.2	PAOS-Elastomerkomposite .....	167
9.1.3	Graphen und Graphit basierte Elastomerkomposite.....	169
9.1.4	PTFE-Probekörper .....	170
9.2	Untersuchungen zur Topographie, Schichtdicke und Rauheit .....	170
9.2.1	Topographie .....	170
9.2.1.1	Digitalmikroskopie .....	170
9.2.1.2	Rasterelektronenmikroskopie .....	171
9.2.1.3	Weißlichtinterferometrie .....	171
9.2.2	Rauheitsuntersuchungen.....	171
9.2.2.1	Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....	171
9.2.2.2	Weißlichtinterferometrie .....	171
9.2.2.3	Tastschnittgerät (Universal Surface Tester, UST).....	171
9.2.3	Schichtdickenuntersuchungen .....	172
9.3	Chemische Charakterisierung der Proben .....	172
9.3.1	ATR-FTIR-Untersuchungen .....	172
9.3.2	REM-EDX-Untersuchungen .....	172
9.3.3	XPS-Untersuchungen .....	172
9.4	Kontaktwinkeluntersuchungen.....	173
9.4.1	Methode des liegenden Tropfens (sessile drop).....	173
9.4.2	Modifizierte Wilhelmy-Methode .....	174
9.5	Tribometrische Untersuchungen .....	175
9.5.1	Zwick-Universal-Prüfmaschine.....	175
9.5.2	Tribometer.....	176
9.5.3	Friction Peel-Tester .....	177
9.6	Dispersionsuntersuchungen.....	178
9.7	Mechanische Untersuchungen.....	178
9.8	Abriebuntersuchungen nach DIN 53516.....	178
9.9	Dynamisch-mechanische Untersuchungen.....	178
	<b>Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen.....</b>	<b>179</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>181</b>
	<b>Publikationsliste .....</b>	<b>191</b>
	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>195</b>



# 1. Einleitung

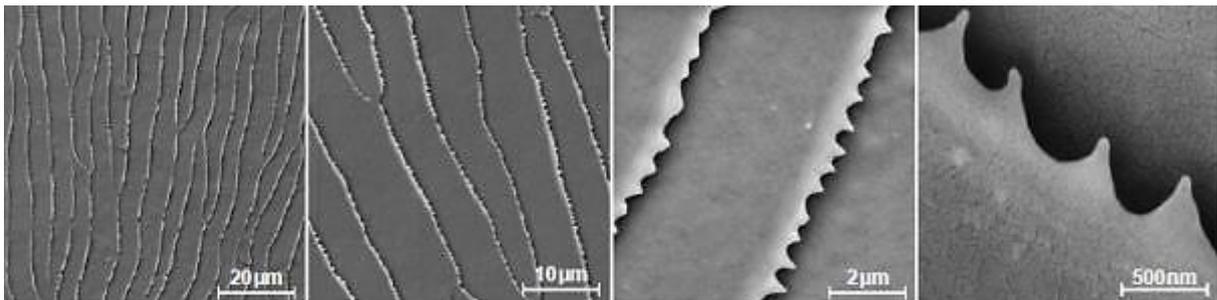
Reibung, Verschleiß, Adhäsion und Benetzbarkeit sich bewegender Teile üben einen großen Einfluss auf die Lebensdauer und auf die mechanischen Eigenschaften technischer Systeme aus. Reibung und Benetzbarkeit treten überall dort auf, wo Oberflächen sich relativ zueinander bewegen und sind damit eines der wichtigsten technischen Problembereiche [1, 2]. Das Phänomen Reibung gehört dabei zu den ältesten Problemen der Physik [3, 4] und wird wie die Benetzung durch die Rauheit und chemische Zusammensetzung der Oberfläche beeinflusst [5-12]. Im Hinblick auf sich verknappende Ressourcen sowie aus Gründen der Kostenreduktion ist es häufig das Ziel, Reibung und Verschleiß zu vermindern und damit die Lebensdauer und den Wirkungsgrad technischer Systeme zu erhöhen [13-16]. Die Bedeutung von Reibungs- und Verschleißprozessen spiegelt sich auch darin wieder, dass in der Bundesrepublik Deutschland dadurch jährlich ein ökonomischer Schaden in Höhe von ca. 4,5 % des Bruttosozialprodukts verursacht wird [16].

Die Haft- und Gleitreibungseigenschaften von Elastomeren werden maßgeblich von den mikroskopischen Eigenschaften beeinflusst. Dies resultiert aus molekularen Mechanismen der Adhäsion als auch aus der Oberflächenrauheit der Reibpartner. Diese Zusammenhänge sind bisher nur unzureichend erklärt [5, 7, 17-20], obwohl sie für eine Fülle von anwendungstechnischen Fragestellungen von essentieller Bedeutung sind [21]. Trotz einiger Fortschritte zum Verständnis elementarer Kontaktmechanismen sowie des Einflusses der Oberflächenenergie auf die Reibkräfte [5, 20, 22-24] ist es zur Zeit immer noch äußerst schwierig, Voraussagen zu treffen. Insbesondere instabile Gleitprozesse und Stick-Slip-Effekte, die bei vielen technischen Anwendungen Geräusche und/oder Verschleiß verursachen, sind zur Zeit nicht hinreichend verstanden.

Stick-Slip, der als zyklischer Wechsel zwischen Haften, Verspannen, Trennen und Gleiten beschrieben werden kann [23], ist oft mit Störgeräuschen, z. B. im Fahrzeuginnenraum, verbunden und führt unter Umständen zum vorzeitigen Ausfall des jeweiligen Bauteils [25, 26]. Stick-slip-bedingte Störgeräusche im Fahrzeuginnenraum stellen auf der einen Seite einen negativen Hauptindikator hinsichtlich der Konstruktionsqualität und Dauerhaltbarkeit dar. Auf der anderen Seite bemühen sich z. B. die Automobilhersteller, um die hohen Ausgaben aufgrund des Stick-Slip-Effektes zu reduzieren bzw. zu vermeiden [27, 28]. Die Minimierung der Stick-Slip-bedingten Störgeräusche wird auch durch die direkte akustische Abschirmung der Schallquellen erreicht. Abdeckungen und Hauben, die gleichzeitig andere Aufgaben haben, und z. B. Abdichtungen zum Schutz vor Verschmutzungen oder Sicherheits- bzw. Designelemente übernehmen oft diese Rolle. Für diesen Zweck werden thermoplastische Kunststoffe und Elastomere heutzutage in vielen Bauteilen eingesetzt, da sie eine große Gestaltungsfreiheit mit hoher Funktionsintegration und niedrigen Herstellungskosten

verbinden [28]. Aufgrund der weitreichenden Anforderungen bezüglich thermischer und mechanischer Beständigkeit, chemischer Stabilität und angepasster mechanischer Eigenschaften ist die Optimierung der eingesetzten Verbundprodukte bzw. Kompositmaterialien von großer Bedeutung [29].

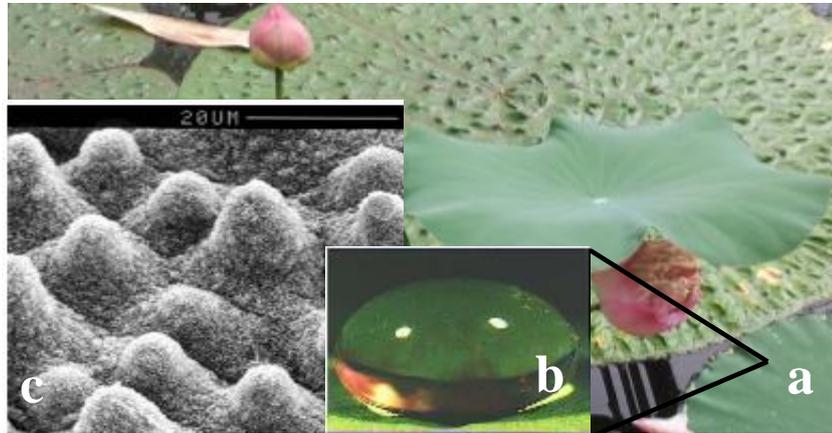
Bei vielen Transport- und Schwingungsproblemen nimmt der Verschleißschutz dieser Materialien daher eine wichtige Rolle ein. Tribologische Schutzschichten werden in der Produktionstechnik, im Maschinen- und Fahrzeugbau für Umform-, Schneid-, Stanzwerkzeuge sowie für Lager verwendet [30]. Häufig werden Schmiermedien, sog. Lubrikanten, eingesetzt um Reibung und Verschleiß zwischen zwei aneinander reibenden Partnern zu minimieren [31-33]. In vielen Bereichen ist der Einsatz solcher Schmiermedien allerdings ungeeignet. Beispielsweise können flüssige Schmiermittel z. T. nicht im Freizeitbereich, bei offenen Lagerkonstruktionen in der Raumfahrttechnik oder in der Lebensmitteltechnik eingesetzt werden [15]. Es gibt in der Natur viele nützliche Beispiele, die ein erhebliches Potential zur Anwendung von bionischen bzw. biomimetischen Prinzipien in der Technik ohne Schmiermedium nahelegen [34]. Der Sandfisch, auch Sandskink genannt, (lat.: *Scincus scincus*) stellt hierfür ein gutes Beispiel dar. Er weist eine geringere Reibzahl der Haut auf als sie jedes technische Material. Dies ist auf die besondere Struktur der Haut in Verbindung mit der Einlagerung winziger Minerale, wie z. B. Silizium- oder Kalziumkristalle, in das Keratin der Schuppen zurückzuführen, wodurch eine enorme Abriebfestigkeit erzielt wird [35, 36]. Bedingt durch den Abstand der Quergrate, der beim Sandskink etwa 6  $\mu\text{m}$  beträgt, und der Spikes, die im Mittel 400 nm voneinander entfernt sind, ist eine deutliche Kontaktflächenreduktion des Sandkorns mit der Oberfläche und damit Verschleißreduktion der Sandskinkoberfläche möglich (s. Abb. 1.1).



**Abb. 1.1** REM-Aufnahmen der Sandfischschuppe (Bauchschuppe) des Sandfisches (*Scincus Scincus*): Abstand der Grate: 6  $\mu\text{m}$ , Durchmesser der Nanozackenspitzen: 40 nm [36]

Als Beispiel für Benetzung soll hier der Lotus-Effekt angeführt werden, der zur völligen Unbenetzbarkeit von Oberflächen führt und auf die Mikrostrukturierung und hydrophoben Eigenschaften epicuticulärer Wachse zurückgeführt werden kann [37]. Diesen Effekt findet man auch bei weiteren Pflanzen, wie z. B. Frauenmantel und Kapuzinerkresse [38]; er spielt v. a. bei der Entwicklung von schmutzabweisenden Oberflächen eine große Rolle, z. B. bei selbstreinigenden Dachziegeln und im Textil- sowie Farbenbereich [39, 40]. Im Unterschied

zu den künstlich hergestellten Oberflächen besitzt die Lotusblattoberfläche die Eigenschaft der Selbstregeneration, d. h. ihre Funktionalität bleibt nach Benetzung erhalten. Dies dient der Pflanze als Schutz vor einer Besiedlung durch Mikroorganismen oder Krankheitserreger, dazu zählen beispielsweise Pilzsporen oder Algenbewuchs [41].



**Abb. 1.2** Lotusblätter mit Blütenstand (a), Wassertropfen auf einer Lotusblattoberfläche (b), REM-Aufnahme der Lotusblatt-Oberfläche (c), b und c sind entnommen aus [42]

Zwischen Elastomerwerkstoffen und rauen, starren Oberflächen lassen sich die Haft- und Reibungseigenschaften auf zwei grundlegende Mechanismen zurückführen. Dabei handelt es sich einerseits um Adhäsions- und andererseits um Hysteresereibung [5, 7, 17-21]. Die Adhäsionsreibung wird durch Scherkräfte in der Grenzfläche zwischen den Reibpartnern bestimmt, die durch anziehende Wechselwirkungen auf molekularer Ebene verursacht werden [23]. Sie ändert sich proportional zur wahren Kontaktfläche und nimmt mit zunehmender Rauheit sukzessive ab [5]. Während der Adhäsionsmechanismus auf glatten und trockenen Flächen dominiert, wird auf rauen und nassen Oberflächen die Hysteresereibung zusehends wichtiger [5, 7, 17, 20], die aus den viskoelastischen, inneren Reibungsverlusten bei der Deformation der relativ weichen Materialien resultiert.

Das viskoelastische Verhalten stellt eine wesentliche Materialeigenschaft von Elastomeren dar. Dabei ist für den Reibpartner die Rauheit der Oberfläche, und für das Schmiermedium bzw. Lubrikanten die Viskosität sowie die Oberflächenspannung bzw. die Adhäsionsarbeit der Reibpartner entscheidend. Die Haftung ist durch die sog. Adhäsionsarbeit gekennzeichnet. Sie muss aufgewendet werden um zwei Partner voneinander zu trennen. Je höher sie ist, desto größer ist die Haftung. Diese ist auf intermolekulare Kräfte entlang der Grenzfläche zweier Partner zurückzuführen. Darüber hinaus üben Umgebungsgrößen wie Gleitgeschwindigkeit, Druck und Temperatur einen Einfluss auf die Reibkraft aus.



## 2. Zielsetzung und Lösungsweg

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Reduzierung von Reibung und Verschleiß sowie die Benetzung von Elastomerkompositen.

Die Oberfläche von Elastomerkompositen sollte dabei chemisch modifiziert und reibungsarme Füllstoffe eingesetzt werden. Zu diesem Zweck wurden unterschiedlich raue Elastomere mit Lacken beschichtet und mit Polyalkoxysiloxan (PAOS) modifizierte Elastomere eingesetzt, die auf Basis wasserfreier Sol-Gel-Technik hergestellt wurden. Als Füllstoff sollten dabei unterschiedliche Graphen-Typen zum Einsatz kommen, da diese auf Grund ihrer Struktur und Zusammensetzung gute Schmierstoffeigenschaften erwarten lassen. Um den Einfluss von verschiedenen Substraten zu untersuchen, sollten die hergestellten Elastomerkomposite auf verschiedenen Modellsubstraten, wie Blech, Stahl und Glas, vermessen werden.

Da die Lubrikation von Elastomeren, v. a. mit Tensidlösungen und Schmiermedien, zur Reduzierung von Reibung eine sehr wichtige Rolle spielt, ist die Benetzbarkeit der Elastomeroberflächen zu untersuchen, auch um nähere Erkenntnisse über den Einfluss der Rauheit von Oberflächen und der Polarität der eingesetzten Schmiermittel zu erhalten. In diesem Zusammenhang sollte eine modifizierte Wilhelmy-Methode dabei so optimiert werden, dass für sehr raue Oberflächen eine verbesserte quantitative Bestimmung des Kontaktwinkels im Vergleich zur statischen sessile drop-Methode ermöglicht wird. Zur Charakterisierung der Rauheit, der Topographie und chemischen Heterogenität als auch bei den Benetzungs- und Reibuntersuchungen sollten insgesamt verschiedene Methoden eingesetzt und bezüglich ihrer Aussage und Anwendbarkeit miteinander verglichen werden.

Ein weiteres Ziel ist es, neue Wege zur Reduzierung der Reibung von Elastomeren und ihren Kompositen aufzuzeigen, um verschleißfeste Elastomeroberflächen für einen breiten Anwendungsbereich zu generieren.



## 3. Elastomere und Elastomerkomposite

Im Folgenden sollen die Grundlagen zur Herstellung von Elastomeren, ihre physikalischen Eigenschaften sowie die Eigenschaften von Füllstoffen und Grundlagen zur Verstärkung von Elastomeren erläutert werden.

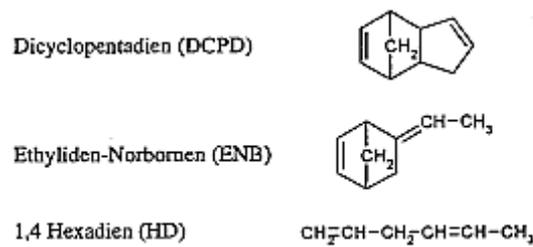
### 3.1 Kautschuke und Elastomere

Kautschuke sind nach DIN ISO 7724 amorphe bis teilkristalline Polymere mit einer Glasübergangstemperatur  $T_G$ , die der Gebrauchstemperatur von Elastomeren entspricht und in der Regel auch unterhalb von  $0\text{ °C}$  liegt [43]. Elastomere sind weitmaschig vernetzte Kautschuke, die auch bei großer Deformation keine nennenswerte bleibende Verformung aufweisen. Für eine schnelle Rückstellung nach Deformation ist die Entropieelastizität verantwortlich.

Ihre Klassifikation erfolgt in drei Gruppen. Bezüglich der Herstellung unterscheidet man zwischen Natur- und Synthesekautschuken. Nach ihrer Anwendung werden sie in Allzweck- und Spezialkautschuke unterteilt sowie nach ihrer chemischen Struktur bzw. nach DIN ISO 1629 werden sie in Kautschuke mit Doppelbindungen in der Hauptkette (R), mit gesättigten Hauptketten (M) bzw. Sauerstoff- (O), Stickstoff- (N) und Siloxan-Gruppen (Q) in der Hauptkette eingeordnet [44]. Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kautschuke sind synthetisch hergestellt. SBR und NBR besitzen jeweils eine ungesättigte (R-Gruppe), EPDM hingegen eine gesättigte Hauptkette. SBR gehört zur Gruppe der Allzweck-Kautschuke, EPDM und NBR sind Spezial-Kautschuke. Im Folgenden werden die in der Arbeit verwendeten Kautschuke bezüglich ihrer Herstellung, chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie Anwendungen näher beschrieben.

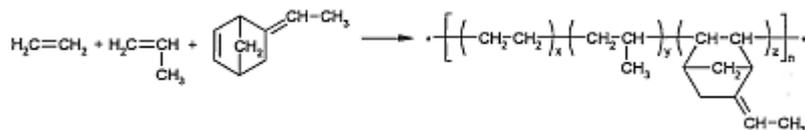
#### 3.1.1 Ethylen-Propylen-Dienkautschuk (EPDM)

Bei der Polymerisation von Ethen (Ethylen) und Propen (Propylen) entstehen durch statistische Anordnung der Monomere amorphe Polymere, die sich mit Peroxiden zu Elastomeren vernetzen lassen. Diese als „EPM“ bezeichneten Typen werden nur dort eingesetzt, wo eine optimale Alterungsbeständigkeit gewährleistet sein muss. Wird während der Copolymerisation von Ethen und Propen eine Dien in geringen Mengen als drittes Monomer zugegeben, dann enthält der entstehende Kautschuk seitenständige Doppelbindungen und wird dadurch schwefelvernetzbar trotz gesättigter und oxidationsstabiler Hauptkette. Diese Kautschuke stellen den sog. EPDM-Typen dar. In Abb. 3.1 sind drei wichtige Termonomere dargestellt, die in handelsüblichen Kautschuken eingesetzt werden.



**Abb. 3.1** In handelsüblichen EPDM-Kautschuken eingesetzte Termonomere

Als Termonomere sind nur solche mit nicht konjugierten Doppelbindungen geeignet. Dabei darf nur die eine Doppelbindung des Diens copolymerisieren, während die zweite als seitenständiger Angriffspunkt für die Vulkanisation dient (s. Abb. 3.2).



**Abb. 3.2** Struktur von EPDM, bestehend aus Ethen, Propen und Ethyliden-Norbornen

In dieser Arbeit wurde ein EPDM mit einem Ethylengehalt von 55 %, 40,7 % Propylen und 4,3 % Ethyliden-norbornen eingesetzt. Handelsübliche EPDM-Typen weisen drei bis 15 Doppelbindungen pro 1000 Kohlenstoffatome auf. Bei Copolymeren mit erhöhtem Ethylen-Anteil (70-80 %) treten die Ethen-Bausteine zum Teil als kristallisierbare Sequenzen auf [45]. Die  $T_G$  wird im Wesentlichen durch das Verhältnis von Ethylen zu Propylen und deren Sequenzabfolge bestimmt. Ausgehend von Polypropylen fällt die  $T_G$  mit zunehmendem Einbau von Ethylen und erreicht mit ca.  $-50^\circ\text{C}$  ihr Minimum bei etwa 50 Mol-% Ethylen, sofern ein statistischer Einbau erfolgt. Bei über 50 Mol-% Ethen liegen zunehmend kristallisationsfähige Poly(ethylen)-Sequenzen vor. Diese behindern die Bewegung der Makromoleküle durch Bildung von Kristalliten [46]. Demzufolge ist in DSC-Untersuchungen ein geändertes thermisches Verhalten festzustellen. In den Thermogrammen findet man mit steigendem Ethylengehalt einen deutlicheren Schmelzpeak.

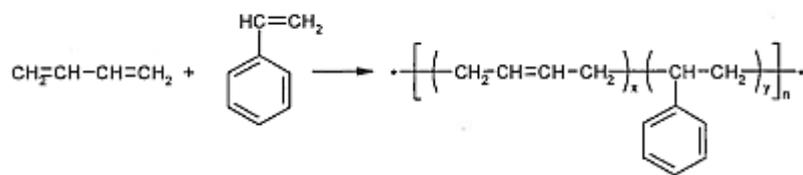
Zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften wird Ruß und paraffinisches Mineralöl als Weichmacher eingesetzt. Bedingt durch die unpolare, gesättigte aliphatische Hauptkette weisen EPM und EPDM eine sehr gute Wetter-, Ozon- und Sauerstoff-Beständigkeit auf. Des Weiteren ist die Lösungsmittelbeständigkeit gegenüber polaren Agenzien wie Säuren, Basen und Alkoholen als sehr gut und gegenüber unpolaren Medien als gering einzustufen. Das Fehlen polarer Gruppen führt zu schlechter Lackierbarkeit, mäßiger Metall- und Textilhaftung sowie unzureichender Konfektionsklebrigkeit. EPDM wird vorwiegend in Tür- und

Fensterprofilen, Kühlwasserschläuchen und Dichtungen eingesetzt. Auch in Ummantelungen und Isolationen findet Ethylen-Propylen-Dienkautschuk Verwendung [44, 45].

### 3.1.2 Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

Styrol-Butadien-Kautschuk wird aus den beiden Monomeren Styrol und Butadien auf zwei unterschiedlichen Wegen hergestellt. Eine Möglichkeit stellt die radikalische Emulsionspolymerisation dar, bei der die beiden Monomereinheiten statistisch im Polymer angeordnet sind. Der so hergestellte Styrol-Butadien-Kautschuk wird mit „E-SBR“ abgekürzt. Bei der anderen Herstellungsvariante, der anionisch initiierten Lösungspolymerisation, bestimmt die Polarität des Lösungsmittels, ob der Monomereinbau statistisch oder sequenziell erfolgt. Dieses so hergestellte Elastomer wird als „S-SBR“ bezeichnet (s. Abb. 3.3).

In unpolaren Lösungsmitteln wird aus dem Butadien-Styrol-Gemisch zunächst bevorzugt Butadien eingebaut, so dass es zur Bildung von Butadien-Styrol-Block-Copolymeren kommt. Durch Zusatz polarer Agentien (Ether, Amine) werden die Copolymerisationsparameter so verändert, dass ein statistischer Einbau erfolgt. Dabei werden 1,2-Butadieneinheiten in erhöhtem Maße in die Kette eingebaut.



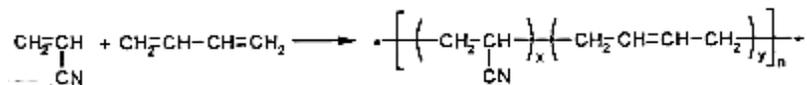
**Abb. 3.3** Struktur von SBR, bestehend aus Styrol und Butadien

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein SBR mit einem Vinyl- und Styrol-Anteil von jeweils 25 Gew.-% verwendet. Es wurde kein ölverstrecker Kautschuk eingesetzt, was anhand der letzten Ziffer zu erkennen ist (s. Kap. 9.1.1). Die Glasumwandlungstemperatur  $T_G$  wird stark von der Mikrostruktur des Kautschuks, d.h. dem Anteil an Vinyl- und Styrol-Einheiten, beeinflusst. Dabei prägen die seitenständigen Vinyleinheiten und Styrolgruppen die Kettenbeweglichkeit der Kautschuke und demzufolge die Lage der  $T_G$ . Cis-1,4- und trans-1,4-Butadieneinheiten tragen in vergleichbarer Art und Weise zur  $T_G$  bei. Die  $T_G$  liegt um so niedriger, je höher der Anteil dieser Gruppen im Kautschuk ist. Beim E-SBR bestimmt im wesentlichen der Gehalt an Styrol die  $T_G$ , wohingegen beim S-SBR auch der Anteil an 1,2-Einheiten zu einer Erhöhung des  $T_G$  beiträgt [47]. Dabei kann der Glasübergangspunkt zwischen  $-65^\circ\text{C}$  und  $-15^\circ\text{C}$  variiert werden. Da SBR im unverstärkten Zustand nur mäßige mechanische Eigenschaften aufweist, ist der Einsatz von Füllstoffen notwendig. Dafür werden hochaktive Ruße, Kieselsäuren und Silikate verwendet. SBR wird aufgrund des günstigen Rohstoffs und des entsprechend preiswerten Herstellungsverfahrens vielfach eingesetzt. Die

heutige Marktbedeutung von SBR beruht auch darauf, dass er mit hohen Anteilen von hocharomatischen oder naphthenischen Mineralölfractionen verschnitten und damit verbilligt werden kann. Im Zuge der EU-Gesetzgebung mit Limitierung des Gehalts an kritischen polycyclischen Aromaten werden aktuell zunehmend naphthenische Öle oder entsprechend aufgereinigte Öle eingesetzt. Die seit 1965 hergestellten S-SBR-Typen werden aufgrund hoher Rutschfestigkeit sowohl unverschnitten für technische Gummiartikel, insbesondere für Sohlenmaterial als auch mit Ölzusatz für Reifenanwendung verwendet [44, 45].

### 3.1.3 Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)

Acrylnitril-Butadien-Kautschuk wird über radikalische Copolymerisation aus Acrylnitril (ACN) und Butadien hergestellt (s. Abb. 3.4).



**Abb. 3.4** Struktur von NBR, bestehend aus Acrylnitril und Butadien

ACN ist mit Butadien in jedem Verhältnis copolymerisierbar. Handelsübliche ACN-Anteile variieren zwischen 18 % und 48 %. Die Polymerzusammensetzung weicht von der Monomierzusammensetzung ab, da die Copolymerisationsparameter beider Monomere sehr unterschiedlich sind. Nur wenn eine kontinuierliche Dosierung eines Monomers stattfindet, wird eine einheitliche Polymerzusammensetzung erhalten. Mittels Regler (Kettenüberträger), wie z. B. Alkylmerkaptan, wird die Molmasse eingestellt. Im Butadienblock weist das Copolymer cis- und trans-1,4-Einheiten sowie Vinyleinheiten auf. In dieser Arbeit werden NBR-Typen mit ACN-Gehalten von 18 und 39 % verwendet. Die ACN-Konzentration bestimmt maßgeblich die physikalischen Eigenschaften. Sie bewegen sich in qualitativer Hinsicht zwischen den von den Homopolymeren vorgegebenen Extremen. Polyacrylnitril ist ein Thermoplast mit einer hohen  $T_G$  (90°C) und einer permanenten Teilkristallinität. Die Beweglichkeit der Ketten ist bedingt durch die Dipol-Wechselwirkung der CN-Gruppen untereinander stark eingeschränkt. Dadurch resultiert eine zusätzliche Härte. Gleichzeitig ist aufgrund der hohen Polarität der CN-Gruppen eine sehr geringe Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen, z. B. in Ölen, Kraftstoffen und Benzin festzustellen. Im Gegensatz dazu weist Polybutadien eine sehr hohe Kettenbeweglichkeit und eine niedrige  $T_G$  (-100°C) sowie Polarität auf, die eine gute Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen zur Folge hat.

Die Kombination der beiden Grundeigenschaften der Reinkomponenten in dem Kautschuk führt dazu, dass mit steigendem ACN-Gehalt

- die Beweglichkeit der Ketten reduziert wird
- die  $T_G$  sich nahezu linear erhöht
- die Löslichkeit und Quellung in Kohlenwasserstoffen sich verringert
- die chemische Verträglichkeit mit polaren Verbindungen, wie z. B. Kunststoffen, nicht kohlenwasserstoffbasierenden Harzen oder synthetischen Weichmachern auf Basis von Estern oder Thioestern, verbessert wird.

NBR mit niedrigem bis mittleren ACN-Gehalt ist ein amorpher Kautschuk, der keine Kristallisation zeigt. Zur Erzielung optimaler Eigenschaften ist der Einsatz von Füllstoffen notwendig. Wie bei SBR werden Ruße und Kieselsäuren eingesetzt. NBR und EPDM sind besser wärmebeständig als SBR. Im Vergleich zu anderen Dien-Kautschuken hat NBR eine sehr geringe Gasdurchlässigkeit, die mit steigendem ACN-Gehalt abnimmt. Aufgrund des polaren Acrylnitril-Anteils ist NBR beständig gegenüber unpolaren und schwachpolaren Kohlenwasserstoffen. Die Acrylnitrilgruppe verursacht jedoch eine schlechtere Witterungs- und Ozonbeständigkeit. In den mechanischen Eigenschaften ist NBR schlechter als NR, jedoch besser SBR. In Abb. 3.5 sind die Eigenschaften, die bei der Auswahl von Elastomeren eine wichtige Rolle spielen, wie z. B. mechanische Festigkeit, bleibende Kompression, Lösungsmittelstabilität, Abriebverhalten und Temperaturbeständigkeit als Entscheidungsbaum zusammenfassend dargestellt.

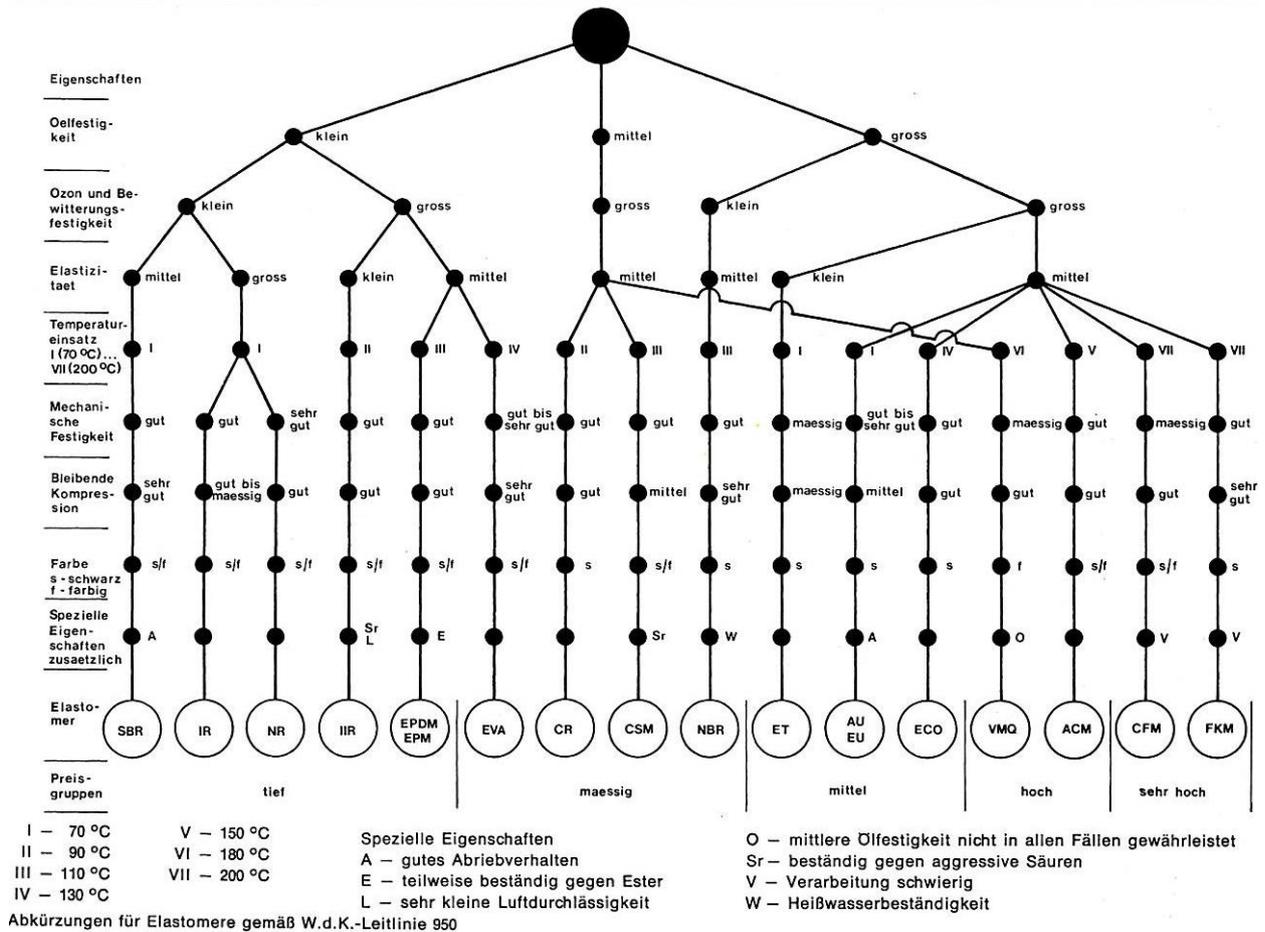


Abb. 3.5 Eigenschaften von Elastomeren, dargestellt als Entscheidungsbaum [48]

### 3.2 Vernetzung

Die Chemische Vernetzung stellt einen irreversiblen, exotherm verlaufenden Vorgang dar. Durch die Auswahl des Kautschuks und des Vernetzungssystems werden die Grundeigenschaften der Kautschukmischung festgelegt. Dabei bestimmen das Vernetzungssystem, die Vernetzungsdichte und die Struktur der Netzstellen neben dem Polymer, Füllstoffen und Additiven die mechanischen und dynamischen Eigenschaften sowie das Alterungsverhalten. Die Reaktionskinetik des Vernetzungssystems ist entscheidend für das Verarbeitungs- und Vulkanisationsverhalten. Mittels Reaktionsisotherme kann der zeitliche Fortschritt einer chemischen Reaktion bestimmt werden. Der Verlauf der Vernetzungsreaktion wird durch Ermittlung des Vernetzungsgrades in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter Temperatur charakterisiert. Zur Messung des Vernetzungsgrades wird die Veränderung des Schubmoduls  $F$  der vulkanisierenden Masse in Abhängigkeit von der Zeit mittels Rheometer nach DIN ISO 53209 erfasst [49]. Die Methode beruht auf der Proportionalität zwischen Schubmodul und Vernetzungsdichte bei kleinen Verformungen. Man erhält die in Abb. 3.6 schematisch dargestellte Kurve (Vulkanisationskurve, Vulkameterkurve). Zunächst wird ein Abfall des Schubmoduls beobachtet, der auf der

sinkenden Viskosität der Prüfmasse bei der Erwärmung auf die jeweilige Prüftemperatur beobachtet wird. Wenn man den Abstand zwischen dem Minimum und dem Maximum des gemessenen Moduls in 100 Teile teilt, so erhält die Vulkanisationskurve auf der Zeitachse eine Fließperiode (Induktionsperiode) bis  $F_{\min + 5}$ , eine Vernetzungsperiode zwischen  $F_{\min + 5}$  und  $F_{\min + 100}$  sowie eine Nachheizperiode. Dabei ist eine schwache Untervernetzung meistens ein Kompromiss für ein ausgewogenes Eigenschaftsbild. Während der Induktionsperiode, auch Scorch-Phase genannt, werden bei der Schwefelvernetzung die für die Reaktion wichtigen Schwefel-Beschleuniger-Komplexe gebildet; bei der Vernetzung mit Peroxiden werden in dieser Phase Radikalfänger verbraucht. In der Vernetzungsperiode findet die Reaktion mit dem Kautschuk statt (primäre Netzwerkbildung). Zunächst beschleunigt sich die exotherme Reaktion von selbst. Ab dem mittleren F-Bereich wird die Reaktion wegen abnehmender Vernetzerkonzentration immer langsamer. Daraus ergibt sich, dass die in Abb. 3.6 gestrichelt dargestellte „Idealkurve“ ( $F_{\min + 90} - F_{\min + 5}$ ) nicht realisierbar ist. Über die Zeit für  $F_{\min + 100}$  hinaus findet unter Abnahme des Schubmoduls entweder ein thermischer Abbau von Polymerketten statt (Reversion) oder eine sekundäre Vernetzung überwiegt bei Zunahme des Schubmoduls (marching modulus) oder es entsteht ein Plateau, bei dem sich beide Reaktionen dynamisch die Waage halten. Häufig geht das Plateau im weiteren Verlauf in Reversion über.

Man beobachtet die Plateaubildung und Reversion vornehmlich bei isoprenhaltigen Kautschuktypen, wie z. B. bei Naturkautschuk (NR), Isoprenkautschuk (IR) oder bei Butylkautschuk (IIR). Dagegen steigt der Modul bei den meisten anderen Kautschuken mit der Zeit weiter an [44, 50].

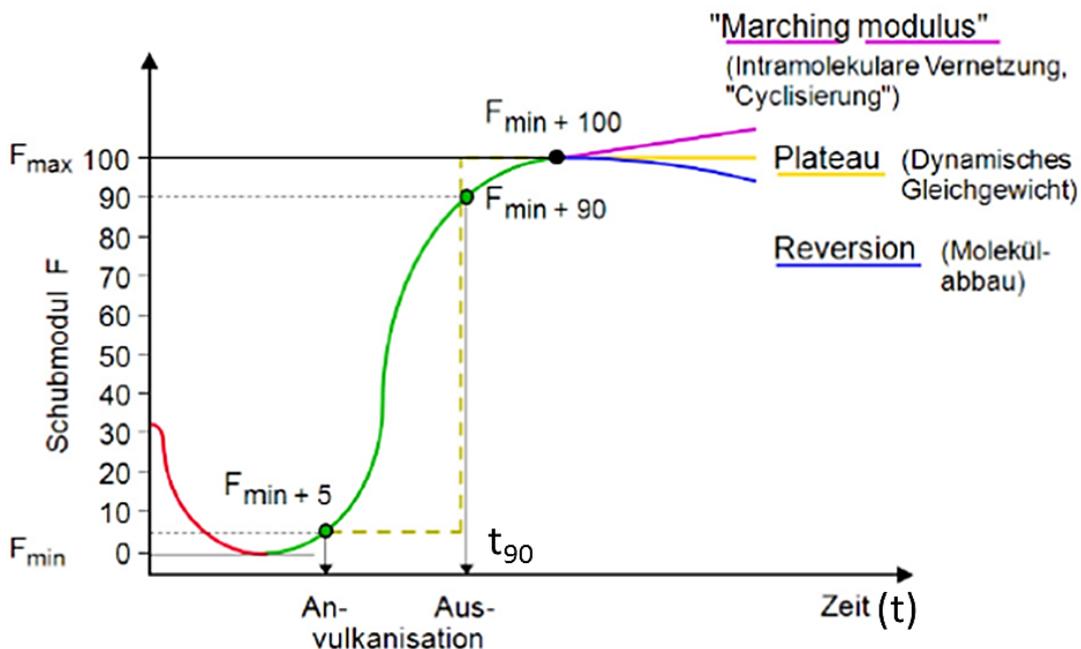


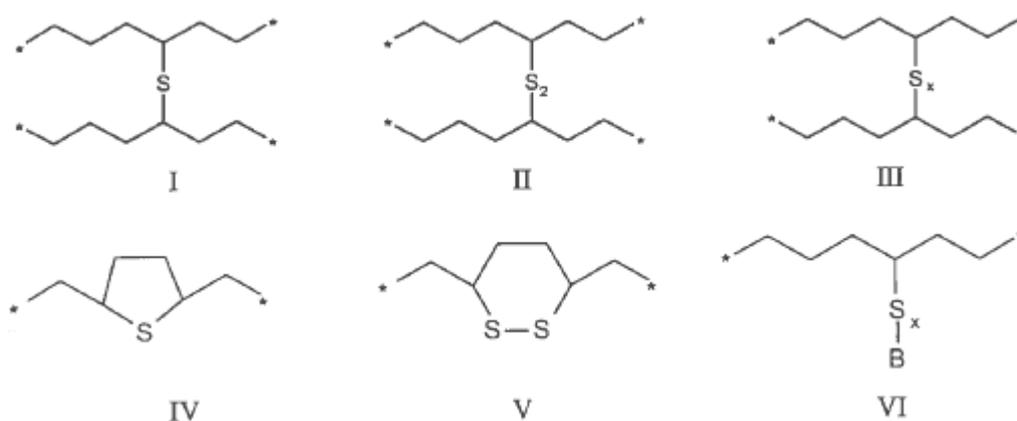
Abb. 3.6 Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion von Kautschukmischungen [50]

Im Folgenden werden die beiden wichtigsten Arten der Vernetzung, die Schwefel- und die peroxidische Vernetzung, dargestellt.

### 3.2.1 Schwefelvernetzung

Als „Vulkanisation“ wird das Verfahren zur Herstellung von Elastomeren durch weitmaschige chemische Vernetzung bezeichnet. Die Bildung kovalenter Brücken zwischen benachbarten Kautschuk-Ketten erfolgt durch verschiedene chemische Reaktionen, wobei der Schwefelvernetzung die größte Bedeutung zukommt. Um eine Schwefelvernetzung durchführen zu können, benötigt man Doppelbindungen in der Haupt- und Seitenkette des Kautschuks. Man verwendet dafür vornehmlich elementaren Schwefel, der in Form von  $S_8$ -Ringen vorliegt. Die Dissoziationsenergie des Schwefelrings ist mit  $226 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sehr hoch und führt daher zu einer unerwünschten Reaktionsträgheit der Schwefelvernetzung [44]. Sie stellt damit den limitierenden Faktor für die Geschwindigkeit der Schwefel-Vulkanisation dar.

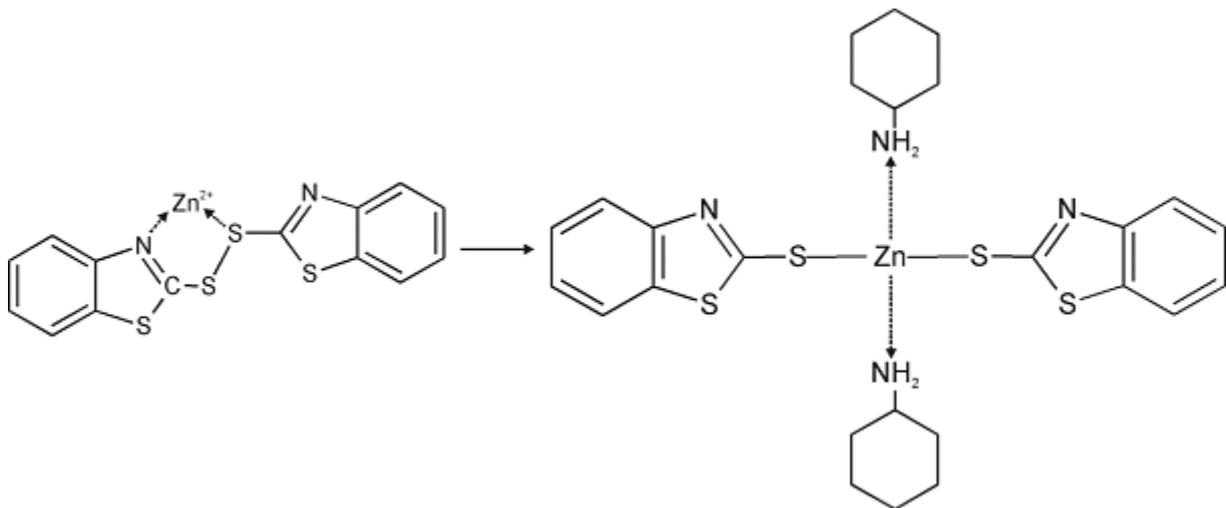
Mittels Vulkanisationsbeschleuniger lässt sich die Öffnung des Rings aktivieren. Dies geschieht in den meisten Fällen durch organische Stickstoffverbindungen, die sich von Anilin, Harnstoff oder Thioharnstoff ableiten. Durch den Einsatz von Beschleunigern erhält man Qualitäten von Elastormischungen, die heute Stand der Technik sind [51]. Als Aktivatoren werden Zinkoxid und Stearinsäure eingesetzt. Sie bilden zusammen mit dem Schwefel und dem Beschleuniger einen Schwefelübertragungskomplex, der mit den Kautschuk-Ketten reagiert und Netzstellen bildet. Die Schwefelbrücken bestehen aus Monosulfiden (I), Disulfiden (II) oder Polysulfiden (III). Des Weiteren können auch cyclische Thioether (IV-V) entstehen. Diese liefern keinen Beitrag zum Netzwerk. Je nach Reaktionsablauf sind unreaktierte Schwefel-Beschleunigergruppen (VI) vorhanden (s. Abb. 3.7).



**Abb. 3.7** Darstellung von Schwefelbrücken, die bei der beschleunigten Schwefelvulkanisation auftreten können [44]

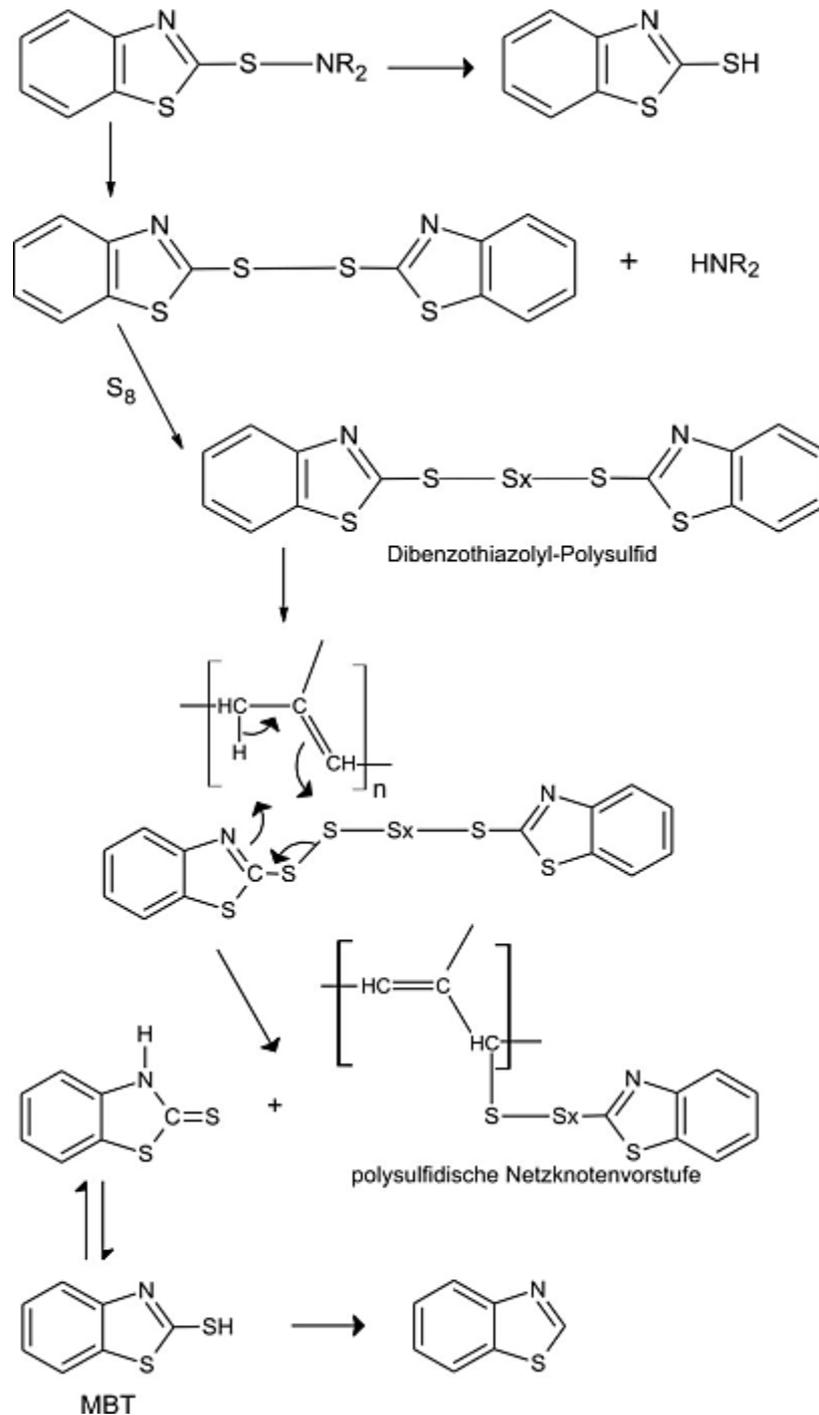
Der in den Vernetzungsbrücken gebundene Schwefel kann sowohl mit noch vorhandenem freiem Schwefel als auch mit an den Kautschuk gebundenen Beschleunigerresten (VI) weiterreagieren.

Der genaue Mechanismus der Schwefelvernetzungsreaktion ist auch zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht vollständig geklärt. Als gesichert gilt, dass im Polymer-Doppelbindungen vorhanden sein müssen. Dabei verläuft die Reaktion so, dass die Doppelbindungen im Polymer erhalten bleiben. Nach derzeit bestehender Theorie bildet der Schwefel mit dem Beschleuniger ein Polysulfid [52]. Als Ergebnis erhält man eine Vernetzungsdichte, die wesentlich geringer ist als bei einer vergleichbaren Mischung, die Zinkoxid enthält. Aus Untersuchungen an Modellolefinen kann geschlossen werden, dass bei der Schwefelvulkanisation mit Beschleuniger in fast allen Fällen ein Angriff des allylischen Protons stattfindet. Bei Abwesenheit des Beschleunigers kann zum großen Teil keine Substitution an der allylischen Position festgestellt werden. Darüber hinaus vertritt man in der Literatur die Auffassung, dass Beschleunigerpolysulfide durch eine Chelatisierung von Beschleunigerdisulfiden mittels  $Zn(II)$ -Ionen entstehen. Im nächsten Schritt erfolgt dabei die Insertion von Schwefel. Für die Nicht-Beteiligung von Zink(II)-Ionen kann man anführen, dass auch bei Abwesenheit von Zinkoxid in der Kautschukmischung eine Vernetzung erfolgt [52]. Der Vulkanisationsbeschleuniger in freier Form ohne Chelatisierung von Zink ist hingegen für die Insertion von Schwefel weniger reaktiv. In Abb. 3.8 sind die mögliche Chelatisierung von MBTS (2,2'-Dibenzothiazoldisulfid), das aus dem Beschleuniger CBS (N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid) entstanden ist, sowie der daraus folgende Zink-Beschleunigerkomplex [52, 53] dargestellt.



**Abb. 3.8** Darstellung des Beschleunigers MBTS in chelatisierter Form und des Zn-Beschleuniger-Komplexes [52]

Jedoch ist der Verlauf der einzelnen Schritte dieser Folge von Reaktionen größtenteils ungeklärt. Es werden für die Aktivierung des S<sub>8</sub>-Schwefel-Ringes und die C-S-Bindung in Allylstellung ionische und radikalische Mechanismen angenommen. Die einzelnen Schritte hängen auch von der chemischen Zusammensetzung der Beschleuniger ab. Als Beispiel ist das Schema in Abb. 3.9 angegeben. Durch Schwefelinsertion wird aus dem aktiven Beschleunigerkomplex ein aktives sulfurierendes Agens, das mit der Polymerkette zu einer Netzknotenvorstufe weiterreagiert. Diese wird auch "pendent group" genannt. Darunter versteht man Reste vom Beschleuniger, die über ein oder mehrere Schwefelatome an das Rückgrad des Polymers angebunden sind [52]. Bei dem Beschleuniger TBBS entspricht dies einem Dibenzothiazolyl-Polysulfid, das sulfurierend fungiert. Laut Coran wird aus dem Beschleuniger das Disulfid 2,2'-Dibenzothiazylsulfid (MBTS) gebildet [53]. Ein Dibenzothiazolylpolysulfid entsteht dabei durch Insertion von Schwefel. Dieses Polysulfid reagiert mit der Hauptkette des Polymers und bildet eine polysulfidische Netzknotenvorstufe. Nach Coran [54] verläuft der Mechanismus der Netzknotenvorstufenbildung über die Reaktion des Beschleunigerintermediats mit dem Allyl-Proton der Polymerkette. Die Reaktion eines Kohlenstoffatoms, das sp<sup>2</sup>-hybridisiert ist, mit einem Schwefelatom des Dibenzothiazolylpolysulfids unter Abspaltung des allyl-ständigen Protons und Bildung von 2-Mercaptobenzothiazol könnte möglicherweise in einem konzertierten Mechanismus ablaufen (s. Abb. 3.9). Im Verlauf der Vernetzungsreaktion bilden die Netzknotenvorstufen polysulfidische Netzknoten. Diese werden unter Einfluss der Temperatur durch Verkürzung der Netzknoten, d. h. Netzwerkalterung, zu di- und monosulfidischen Netzknoten umgesetzt.



**Abb. 3.9** Darstellung der Bildung des Dibenzothiazolylpolysulfids sowie einer polysulfidischen Netzknotenvorstufe und nach Coran ablaufender Reaktionsmechanismus des polysulfidischen Beschleunigerintermediats mit einem allyl-ständigen Proton der Hauptkette [53, 54]

Die Vernetzungsdichte und die chemische Struktur der Vernetzungsstellen bestimmen die Elastomereigenschaften. Dabei spielen vor allem die Art des Beschleunigers und das Mengenverhältnis von Schwefel zu Beschleuniger eine Rolle. Konventionelle Schwefel-Beschleuniger-Systeme haben einen Schwefelanteil von 2 - 3,5 phr und einen Beschleunigeranteil von 0,5 - 1 phr. Dabei stellt das konventionelle System aufgrund der geringen Beschleunigermenge das preiswerteste Vulkanisationssystem dar. Dagegen werden hohe Beschleunigermengen (2,5 - 6 phr) und niedrige Schwefelmengen (0,3 - 1 phr) für effiziente Systeme verwendet. Damit werden hauptsächlich monosulfidische Netzstellen, die zu einer höheren thermischen Beständigkeit führen, erzeugt. Diese Systeme sind jedoch auch am teuersten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Systeme mit Schwefelmengen zwischen 1,5 und 2 phr und Beschleunigermengen von 1 - 2,5 phr, die als „semi-effizient“ bezeichnet werden, eingesetzt. Diese stellen einen sehr guten Kompromiss zwischen Kosten und Eigenschaften dar.

Die verschiedenen Beschleuniger unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit und in der Inkubationszeit sowie der erreichbaren Netzknottenstruktur. Die resultierenden Vulkanisate können in ihrer Alterungsbeständigkeit und den dynamischen und mechanischen Eigenschaften voneinander abweichen. Man unterscheidet als Hauptgruppen zwischen Xantogenat-Beschleunigern, Dithiocarbamat-Beschleunigern, Thiuram-Beschleunigern, Benzthiazol-Beschleunigern und Benzthiazolsulfenamid-Beschleunigern. Weiterhin werden Systeme auf Guanidin-, Thioharnstoff- und Dithiophosphat-Basis angewendet. In dieser Arbeit wurde in den meisten Fällen CBS (N-Cyclohexylbenzthiazol-2-sulfenamid) aus der Reihe der Benzthiazolsulfenamid-Beschleuniger eingesetzt, der bei EPDM zum Teil mit 2-Mercaptobenzthiazol (MBT) oder DPG (Diphenylguanidin) kombiniert wurde. DPG wurde teilweise auch in NBR-Mischungen verwendet. CBS wird hauptsächlich in Dien-Kautschuken eingesetzt und wurde auch im Rahmen dieser Arbeit berücksichtigt. MBT, das zur Gruppe der Benzthiazol-Beschleuniger gehört, stellt einen guten Kompromiss zwischen Verarbeitungssicherheit und Reaktionsgeschwindigkeit dar und ist folglich Bestandteil vieler Beschleunigersysteme. DPG ist ein typischer Zweit-Beschleuniger für Dien-Systeme; er findet vor allem in Kieselsäure gefüllten Systemen Verwendung. Da er basisch ist, reagiert er mit den Silanolgruppen und impliziert eine Reduktion der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung [44].

#### **3.2.2 Peroxidische Vernetzung**

Die Peroxidvernetzung stellt nach der Schwefelvulkanisation die wichtigste Vernetzungsmethode dar. Durch die Entwicklung gesättigter Kautschuke wurde die Vernetzung mittels Peroxiden wieder beachtet. Peroxidvernetzte Elastomere weisen im Vergleich zu schwefelvernetzten Elastomeren eine bessere Wärmebeständigkeit (anaerob) und einen niedrigen Verformungsrest auf, schlechter sind die Werte hinsichtlich der Reiß- und Weiterreißfestigkeit sowie der oxidativen Alterung. Zur Vernetzung von Dienkautschuken

werden auch Peroxide verwendet. Die Effizienz der Vernetzung kann durch Verwendung radikalübertragender Substanzen, die als Coagentien bezeichnet werden, wesentlich verbessert werden. Zudem verändern diese auch die Struktur und den Einbau von Netzknoten und zeigen eine positive Wirkung auf die Reduzierung von Emissionen. Die Vulkanisation eines ungesättigten Polymers mit DCP (Dicumylperoxid) wird im Folgenden behandelt. Der Mechanismus der Peroxidvernetzung, der eingehend untersucht wurde, soll kurz dargestellt werden. Für Details wird hier auf die einschlägige Literatur verwiesen [46, 55-58].

### Initiierung

Die Reaktion wird durch den thermischen Zerfall des Peroxids initiiert, der zur Bildung von zwei Radikalen führt (s. (1) in Abb. 3.10). Da die nachfolgenden Radikalreaktionen sehr rasch ablaufen, ist die thermische Spaltung der Peroxide der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Demzufolge entspricht die Reaktion dem Zeitgesetz 1. Ordnung.

$$-\frac{dc_{ROOR}}{dt} = kc_{ROOR} \quad (3.1)$$

Die Halbwertszeit, d. h. die Zeit bis zum Zerfall der halben Menge des Peroxids, erhält man nach Integration obiger Beziehung

$$t_{\frac{1}{2}} = -\frac{\ln 2}{k} \quad (3.2)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Arrhenius-Gleichung:

$$k(T_2) = k(T_1)e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (3.3)$$

Dabei bezeichnen  $k$  die Geschwindigkeitskonstante [ $s^{-1}$ ],  $E_A$  die Aktivierungsenergie [ $Jmol^{-1}$ ] und  $R$  die universelle Gaskonstante [ $8,314 JK^{-1}mol^{-1}$ ].

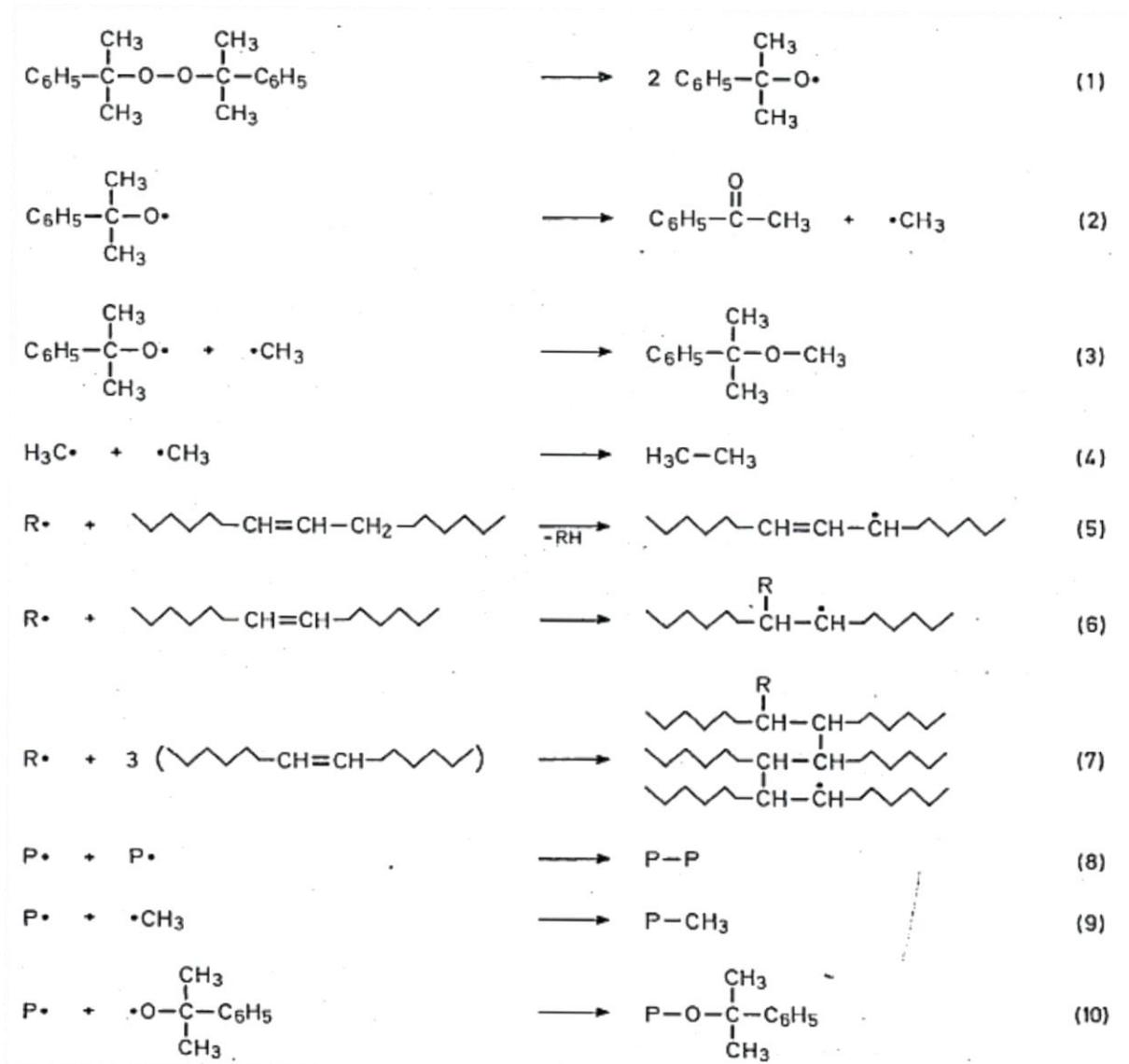


Abb. 3.10 Darstellung des Reaktionsablaufs der Peroxidvernetzung ohne Coagentien [45]

Die Primärradikale können zu (2) weiterreagieren oder unter Reduzierung der Radikalausbeute rekombinieren (s. (3) und (4) in Abb. 3.10).

### Radikalübertragung

Die Übertragung der Radikale an den Kautschuk kann entweder durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms (5) oder durch Addition des Radikals an die Doppelbindung (6) erfolgen. Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms erfolgt entsprechend der Stabilität der C—H-Bindung in folgender Reihenfolge: Allyl-Wasserstoffatome > tertiäre Wasserstoffatome > sekundäre Wasserstoffatome > primäre Wasserstoffatome > Phenyl- Wasserstoffatome. Die

Stabilität der Polymerradikale nimmt dagegen entsprechend der Reihe primäres-C-Atom > sekundäres-C-Atom > tertiäres-C-Atom > allylisches-C-Atom zu. Resonanzstabilisierend wirken auch Doppelbindungen, Aromaten, Heteroatome und sterische Behinderungen. Bei Vorhandensein von Doppelbindungen kann es entweder nach Reaktion (6) zur Addition des Peroxidradikals an die Doppelbindung kommen, oder es wird ebenfalls ein Wasserstoffatom abstrahiert, wie das bei Vorliegen von Allyl-Wasserstoffen der Fall ist. Welche Radikalübertragungsreaktion bevorzugt abläuft, hängt u. a. auch von der Stabilität des gebildeten Polymerradikals ab.

### **Vernetzung**

Vernetzungsreaktionen können bei ungesättigten Polymeren entsprechend der Reaktion (7) und durch Rekombination polymerer Radikale erfolgen (s. (8)). Dabei kann die Ausbeute an Vernetzungsstellen pro Primärradikal bei ungesättigten Polymeren wegen (7) größer als 1 sein, bei gesättigten Polymeren ist die Radikal-Ausbeute maximal 1. Durch Zusatz von Coagentien, die mehrfach ungesättigte organische Verbindungen darstellen, wie TAC (Triallylcyanurat) und EDMA (Ethylenglykoldimethacrylat) kann die Vernetzungsausbeute gesteigert werden. Des Weiteren werden längere Vernetzungsbrücken zwischen den Hauptketten eingeführt.

### **Nebenreaktionen**

Die polymeren Radikale ( $P\cdot$ ) können darüber hinaus Abbruch- und Cyclisierungsreaktionen sowie Seitenkettenbildungen und Kettenspaltungen eingehen. Zu den Abbruchreaktionen zählt im Fall von DCP die Reaktion eines Polymerradikals mit dem Methylradikal (9) und mit dem aus unmittelbarem Zerfall von DCP entstandenem Radikal (10). Die im Vulkanisat verbleibenden Bruchstücke des Peroxids können Abbaureaktionen des Vulkanisats katalysieren [44, 45].

## **3.3 Additive**

Zur Gruppe der Additive gehören neben den zuvor erwähnten Vernetzungskemikalien Weichmacher und Alterungsschutzmittel. Weichmacher sind niederviskose Substanzen, die sich im Kautschuk gut lösen und eine gute Wechselwirkung mit dem Kautschuk aufweisen. Sie erhöhen die Kettenbeweglichkeit und erniedrigen demzufolge die Viskosität und die Glasübergangstemperatur. Härte und Spannung nehmen dabei in Vulkanisaten ab. Als Weichmacher werden hauptsächlich Mineralöle oder Weichmacher auf synthetischer Basis verwendet. Die *Mineralölweichmacher* werden in paraffinische, naphthenische und aromatische Weichmacher eingeteilt. Dabei hat die Zusammensetzung der Mineralöle einen großen Einfluss auf die Wechselwirkung mit dem Kautschuk und damit auf das

Verarbeitungsverhalten und die resultierenden Eigenschaften des Vulkanisats. Für unpolare Kautschuke werden i. d. R. paraffinische Weichmacher verwendet, schwach polare Kautschuke vertragen sich gut mit naphthenischen Mineralölen. Aromatische Mineralöle wechselwirken besonders gut mit mäßig polaren Kautschuken. Als Alterungsschutzmittel werden z. B. IPPD (N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin) oder 6PPD (N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin) eingesetzt. Sie verhindern vor allem bei Dien-Kautschuken, die aufgrund der Doppelbindungen anfällig gegenüber Alterungsprozessen sind, den Abbau von Polymeren durch Unterbrechung der Kettenreaktion. Der Abbau wird vorwiegend durch Wärme, Licht oder oxidative Vorgänge in Form von Sauerstoff oder Ozon verursacht. Beim Einsatz von IPPD und 6PPD tritt jedoch eine Gelbfärbung der Produkte auf [44].

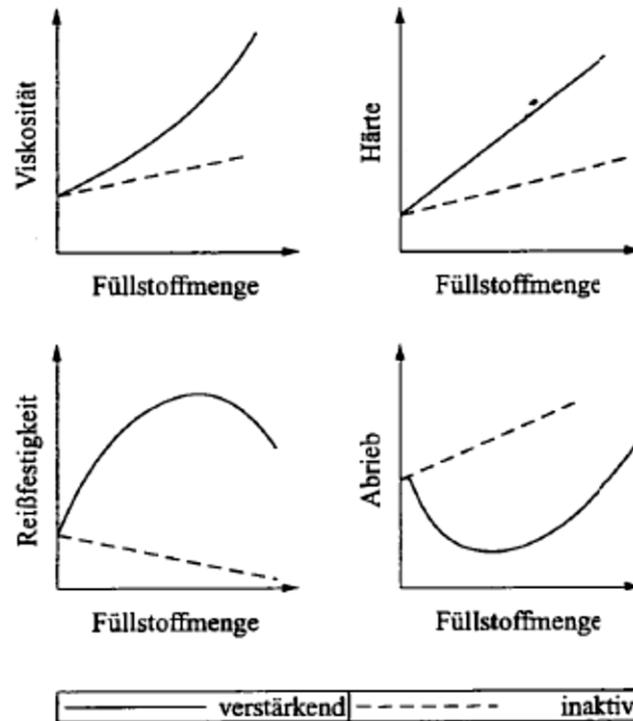
## 3.4 Verstärkung durch Füllstoffe

### 3.4.1 Füllstoffe

Unter Füllstoffen versteht man feste Partikel von meist submikroskopischer Größe. Je nach Teilchengröße und Oberflächenbeschaffenheit unterscheidet man zwischen inaktiven, d. h. nicht-verstärkenden und aktiven bzw. verstärkenden Füllstoffen. Inaktive Füllstoffe, die einen Partikeldurchmesser zwischen 500 und 1000 nm besitzen, werden zur Verdünnung der Elastomer-Matrix verwendet [45].

Zu den inaktiven Füllstoffen zählen Kaolin, Kreide, Kieselerde und Silikate, die als billige Streckmittel in Kautschuken dienen. Diese sind notwendig um z. B. gute elektrische Isoliereigenschaften zu erzielen. Aktive Füllstoffe sind dagegen sehr feinteilig und weisen einen Partikeldurchmesser zwischen 10 und 100 nm auf. Bedingt durch ihre Wechselwirkung mit der Kautschukmatrix verändern sie die viskoleastischen Eigenschaften des Elastomersystems, erhöhen die Härte und die Viskosität und verbessern dadurch das Bruchverhalten und den Abrieb.

Der Begriff Verstärkung, der 1920 von Wiegand [59] eingeführt wurde, bezeichnet dabei alle Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen, die die mechanischen und dynamischen Eigenschaften eines Elastomersystems verändern. Um die Verstärkungswirkung beurteilen zu können, wurde von Wiegand die Bruchenergie, das Integral unter der Spannungs-Dehnungs-Kurve, herangezogen. Er stellte dabei fest, dass die Bruchenergie bis zu einem Maximum zunimmt und erkannte, dass die Verstärkungswirkung von Füllstoffen auf deren Geometrie, Partikelgröße und Oberfläche beruht [13]. In Abb. 3.11 ist die Wirkung aktiver und inaktiver Füllstoffe auf bestimmte Elastomereigenschaften schematisch dargestellt. Viskosität, Härte und Abrieb nehmen mit zunehmender Menge an inaktivem Füllstoff linear zu, während die Reißfestigkeit linear abnimmt (s. Abb. 3.11).



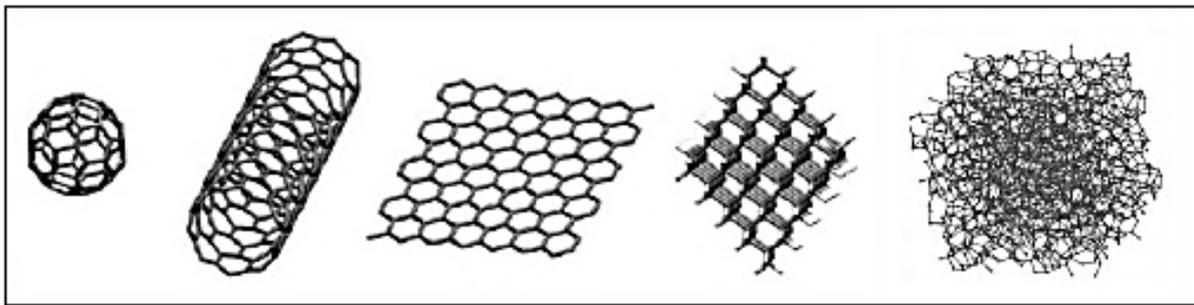
**Abb. 3.11** Schematische Darstellung der Wirkung aktiver und inaktiver Füllstoffe auf ausgewählte Eigenschaften [44]

Die Viskosität nimmt dagegen mit verstärkenden Füllstoffen fast exponentiell zu und die Härte steigt deutlich stärker an als mit inaktiven Füllstoffen. Für die Reißfestigkeit und den Abrieb wird bei einer bestimmten Füllstoffkonzentration ein Optimum erreicht. Bereits bei Zugabe geringer Füllstoffmengen wird das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren verändert. Die Steifigkeit und die Hysterese des Systems wachsen und es treten Spannungserweichungseffekte auf. Folglich wird bei wiederholter Verformung des Elastomers für einen zweiten Zyklus eine geringere Kraft benötigt als für den ersten Zyklus. Dies bezeichnet man auch als Mullins-Effekt, der von der Verformungsgeschwindigkeit und der Temperatur abhängig ist und mit dem Zusammenbrechen des Füllstoff-Netzwerks oder dem Abgleiten von Kautschuksegmenten von der Füllstoff-Oberfläche erklärt werden kann. Am häufigsten werden die aktiven Füllstoffe Ruß und Kieselsäure verwendet, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit Kohlenstoffnanoröhren und verschiedene Graphentypen eingesetzt, die ebenfalls kurz dargestellt werden.

### 3.4.2 Kohlenstoffbasierende Füllstoffe

Kohlenstoff kommt in der Erdoberfläche als Element sehr häufig vor [60]. Einerseits ist es in Mineralien und zwar hauptsächlich in Form von Carbonaten gebunden; andererseits liegt

Kohlenstoff in der Erdatmosphäre als Bestandteil von  $\text{CO}_2$  vor. Des Weiteren wird es für den Aufbau von allen organischen Verbindungen in der Natur benötigt. Kohlenstoffmaterialien werden schon seit sehr langer Zeit angewendet. Seit über 3000 Jahren wird Ruß in Tinte, als Pigment und für Tätowieranwendungen genutzt [61]. Die elementaren Modifikationen des Kohlenstoffs nennt man Allotrope. Dabei gehören Diamant, Graphit, der aus vielen übereinander liegenden Graphenschichten besteht, und amorpher Kohlenstoff zu den natürlich vorkommenden Allotropen. Dagegen zählen z. B. Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren zu den synthetisch erzeugten Spezies [62]. In Abb. 3.12 sind die Strukturen der häufigsten Kohlenstoffallotrope dargestellt. Von diesen Strukturen enthalten Graphen, Graphit, Fulleren und Kohlenstoffnanoröhren jeweils dreifach koordinierte Kohlenstoffatome [63]. Zum amorphen Kohlenstoff werden Ruß und Aktivkohle gezählt.



**Abb. 3.12** Die häufigsten Kohlenstoffallotrope: Fullerene, Kohlenstoffnanoröhren, Graphen, dem Grundbaustein für Graphit, Diamant und amorpher Kohlenstoff [64]

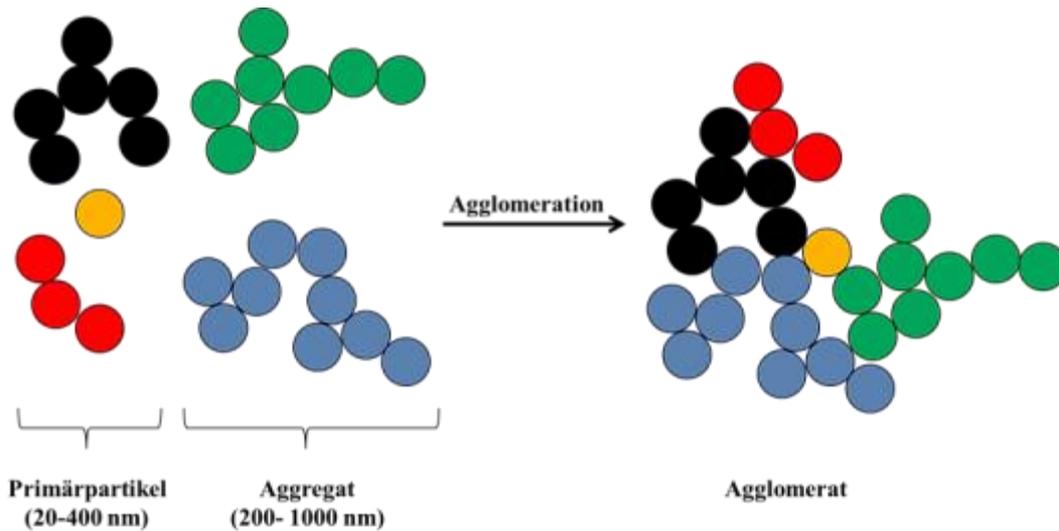
#### 3.4.2.1 Ruß

Ruß, der in Elastomeren zur Verstärkung eingesetzt wird, besteht zu 90-99% aus Kohlenstoff; die restlichen Anteile setzen sich aus den Elementen Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff zusammen. Zur Herstellung von modernem Industrieruß wird das sog. Furnace-Verfahren angewendet, bei dem sphärische Primärpartikel gewonnen werden, die in ihrer Größe zwischen 20 und 500 nm variieren. Primäre Rußpartikel- wie mittels transmissionselektronischer Untersuchungen (TEM) nachgewiesen [65]- existieren nicht als separate Teilchen, sondern bilden zusammengesinterte Primäraggregate aus. Primäraggregate stellen die kleinste im Kautschuk dispergierbare Einheit dar.

**Tab. 3.1** Klassifizierung der Ruße nach ASTM D 1765 und ASTM D 2516 [66]

Gruppen-Nr.	Mittl. Partikelgröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
0	1-10	>155
1	11-19	125-155
2	20-25	110-140
3	26-30	70-90
4	31-39	43-69
5	40-48	36-52
6	49-60	26-42
7	61-100	17-33
8	101-200	-
9	201-500	-

Die verschiedenen Rußtypen werden nach ASTM D 1765 und ASTM D2516 klassifiziert; dazu werden hauptsächlich die Primärpartikelgröße und die Primäraggregatstruktur herangezogen (s. Tabelle 3.1). Zur Kennzeichnung der Ruße wird ein Code, bestehend aus einem Buchstaben (N = normal vernetzend, S = langsam vernetzend) und drei Ziffern, verwendet. So steht beispielsweise bei N326 „N“ für eine normale Vulkanisationsrate; dies bedeutet, dass der Ruß das Vulkanisationsverhalten nicht beeinflusst. Die erste Zahl liegt zwischen 1 und 9 und bezeichnet den Index der Primärpartikelgröße. Dabei nimmt die Größe der Primärpartikel von 1 bis 9 zu. Aus den beiden letzten Ziffern erhält man Informationen bezüglich der Komplexität der Aggregatstruktur. Die Null an letzter Stelle steht für sogenannte Normalstruktur-Ruße (N 110, 220, 330, 550, 660). Je nach Herstellungsverfahren kann der mittlere Partikeldurchmesser unterschiedlicher Ruße zwischen 20 -500 nm variieren; die spezifische Oberfläche des Materials hängt direkt mit der mittleren Partikelgröße zusammen. Dagegen wird die Struktur des Primäraggregates von der Anordnung der Primärpartikel im Aggregat bestimmt. Dabei ist die Struktur umso höher, je weiter verzweigt die Primärpartikel angeordnet sind. Die Sekundäraggregate (Agglomerate, s. Abb. 3.13), die durch Flokkulation gebildet werden, werden im Unterschied zu den Primäraggregaten nur über Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten, und können bei mechanischer Belastung zerstört werden [44].



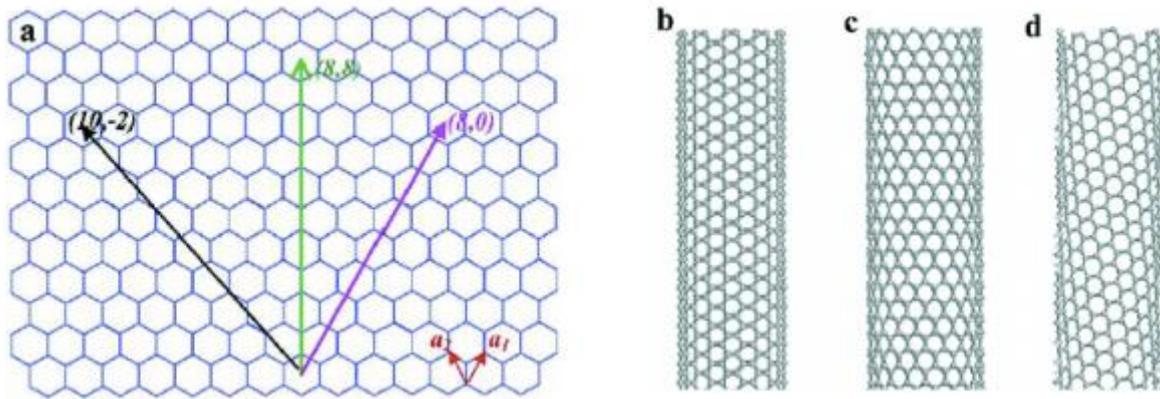
**Abb. 3.13** Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus von Rußagglomeraten, die sich aus Aggregaten und Primärpartikeln zusammensetzen

Die spezifische Oberfläche von Ruß wird mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und mit Hilfe von verschiedenen Adsorptionsmethoden bestimmt. Als Adsorbentien werden dabei Stickstoff, Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Jod eingesetzt [66]. Die spezifische Oberfläche bestimmt man nach der Adsorptionsmethode von Brunauer, Emmet und Teller (BET). Die Adsorption von CTAB und Jod erfolgt in wässrigen Rußdispersionen. Rußagglomerate stellen keine euklidischen Körper dar, demzufolge weisen sie eine mehr oder weniger komplexe Struktur auf [67, 68], die entweder direkt durch Elektronenmikroskopie oder indirekt durch die Bestimmung des Leervolumens ermittelt wird. Dazu wird beispielsweise die Adsorption von Öl oder Dibutylphthalat (DBP) an Ruß bestimmt. Die so ermittelte DBP-Zahl steht in direktem Zusammenhang mit der Struktur der Ruß-Aggregate. Je höher die DBP-Zahl, desto mehr DBP wird in Zwischenräume der Aggregate eingelagert. Somit ist eine höhere DBP-Zahl gleichbedeutend mit einem größeren Leervolumen.

### 3.4.2.2 Kohlenstoffnanoröhren

Durch das gedankliche Aufrollen einer Graphenschicht und das anschließende präzise Zusammenfügen der Kanten entsteht ein hohler Zylinder, der aus Kohlenstoffatomen besteht, die Kohlenstoffnanoröhre (engl. CNT: Carbon-Nanotube). Zu den am häufigsten eingesetzten Herstellungsverfahren von CNTs gehören die Lichtbogenentladung, Laserverdampfung und die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical-Vapor-Deposition: CVD) [69, 70]. Die 1991 von Iijima entdeckten Kohlenstoffnanoröhren [71] gelten als vielversprechendes Material der Nanotechnologie. Dies ist auf die besonderen mechanischen Eigenschaften, wie hohe Flexibilität und Bruchspannung, aber auch auf die elektronischen Eigenschaften, wie hohe Leitfähigkeit, zurückzuführen. Daraus ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Vor allem im Bereich elektronischer Bauelemente (Displays,

Energiespeicher, Aktuatoren und Sensoren) und in der Herstellung von Kompositmaterialien gelten CNTs als wegweisend [72]. Die Röhrendurchmesser von CNTs liegen überwiegend im Bereich von 1- 50 nm; in der Regel weisen die Röhren eine Länge im  $\mu\text{m}$ - Bereich auf. Hinsichtlich der Röhrenstruktur unterscheidet man offene und geschlossene CNTs, wobei die Enden bzw. Kappen von geschlossenen CNTs aus Hemi-Fullerenen mit passendem Durchmesser bestehen. Bis auf die Kohlenstoffatome, die sich in den fulleren-artigen Kappen befinden, sind alle energetisch äquivalent. Sie sind  $\text{sp}^2$ -hybridisiert, jedoch hängt es vom Krümmungsradius ab, ob sie einen  $\text{sp}^3$ -Anteil von bis zu 30 % aufweisen [73]. Man unterscheidet zwischen ein- und mehrwandigen CNTs. Eine Röhre, die nur aus einer graphitartigen Schicht besteht, bezeichnet man als einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre (engl. SWCNT: Single-Wall-Carbon-Nanotube). Bei mehrwandigen CNTs (engl. MWCNT: Multi-Wall Carbon-Nanotube) liegen Röhren vor, die konzentrisch ineinander geschoben sind. Da nur schwach anziehende Kräfte zwischen den einzelnen Röhrenschalen vorherrschen, lassen sich die innen liegenden Röhren fast reibungsfrei in den jeweils größeren Röhren bewegen. Im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften wurden bislang lediglich Gleichspannungseigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren untersucht. Dabei beeinflusst im Wesentlichen die Konfiguration der CNTs und damit die Aufrollrichtung bezüglich der Struktur der Graphit-Lagen die elektrische Leitung. In Abb. 3.14 ist die Entstehung verschiedener SWCNT-Konfigurationen aus einer Graphitlage schematisch dargestellt. Die  $(n,m)$ -Vektorbezeichnung hat sich dabei etabliert. Mit ihrer Hilfe werden die Richtungen innerhalb der Graphit-Lage beschrieben (s. Abb. 3.16 a). Die Bezeichnung der entstehenden SWCNT-Konfigurationen lassen sich aus der dem Vektor folgenden, fiktiven Aufrollrichtung herleiten. In diesem Zusammenhang hat sich für den Spezialfall  $(n,n)$  die Bezeichnung *armchair* und für  $(n,0)$  die Benennung „zig-zag“ etabliert. Konfigurationen, die davon abweichen, werden als *chiral* bezeichnet [70]. SWCNTs, die in der *armchair*-Konfiguration vorliegen, sind immer metallisch leitend; für die Konfigurationen zig-zag bzw. *chiral* wurde festgestellt, dass sie in den meisten Fällen halbleitend sind [74]. Bei SWCNTs werden bezüglich der erreichbaren Stromdichten 1000-fach höhere Werte im Vergleich zu Kupfer oder Silber erreicht [75, 76]. Neue Erkenntnisse zur Untersuchung des zeitabhängigen Ladungstransports sind in der Literatur wenig zu finden. Das Hochfrequenz-Verhalten von CNT-Transistoren wurde erst ab 2005 untersucht [77, 78].

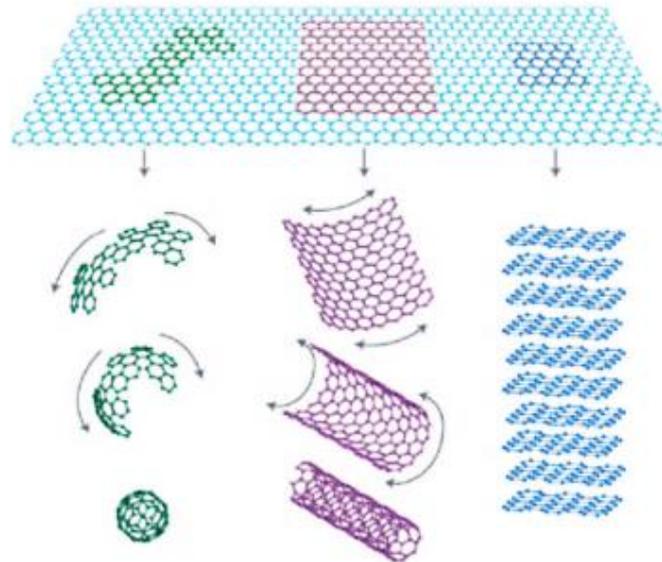


**Abb. 3.14** Verschiedene Arten von Carbon-Nanotubes, eingeordnet nach ihrer Aufrollrichtung, a) Vektorbezeichnung zur Entstehung der Konfiguration, b) armchair-Konfiguration, c) zig-zag-Konfiguration, d) chirale Konfiguration [79]

### 3.4.2.3 Graphen, Graphit und Graphitische Kohlenstoffe

Graphen, das 2004 von Geim und Novoselov entdeckt wurde [80], stellt eine ebene Kohlenstoffschicht aus miteinander anellierten  $C_6$ -Ringen, die eine Kantenlänge von  $1,42 \text{ \AA}$  aufweisen, dar. Es wird entweder mittels Top-Down oder Bottom-up-Verfahren hergestellt. Beim Top-Down-Ansatz wird aus Graphitpulver durch mechanische oder chemische Exfolierung, d. h. durch Loslösung einzelner Graphenschichten aus dem Graphit, Graphen hergestellt. Im ersten Fall zieht man die oberste Graphitschicht von hoch orientiertem Graphit ab. Bei der chemischen Exfolierung ist Ultraschall sowie ein Dispersionsagens notwendig. Eine weitere Möglichkeit stellt die Verwendung von Graphitoxid als Ausgangsmaterial dar, das mittels Hummers-Verfahren, bei dem starke Oxidationsmittel wie Schwefelsäure und Salpetersäure auf Graphit einwirken, hergestellt wird. Im zweiten Schritt wird das Material zu Graphen reduziert. Zu den Bottom-up-Verfahren zählen die thermische Zersetzung eines Siliziumcarbid-Kristalls und die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) [70, 81]. Beim mechanischen Exfolieren und bei der Reduktion erhält man Graphen-Schichten im Bereich von ca.  $10\text{-}20 \text{ \mu m}$ , wohingegen bei der chemischen Exfolierung Schichtdicken von weniger als  $1 \text{ \mu m}$  erreicht werden können. Mittels Bottom-up-Verfahren können Monoschichten hergestellt werden. In diesem Zusammenhang wird bisweilen von Graphit-Nanopartikeln gesprochen; sie weisen eine Dicke von weniger als  $100 \text{ nm}$  auf. Dabei ist wichtig, dass in diesen Partikeln noch eine eindeutige Schichtung einzelner Kohlenstofflagen existiert. Davon sind sie vom Graphen zu unterscheiden, das nur bis ca. drei Schichten elektronisch deutlich unterschiedliches Verhalten zeigt [82]. Der Kohlenstoff im Graphen ist  $sp^2$ -hybridisiert und bildet drei lokalisierte  $\sigma$ -Bindungen. Die vierte Bindung wird dadurch ausgebildet, dass über der Schicht delokalisierte  $\pi$ -Molekülorbitale vorhanden sind, die aus der Kombination von senkrecht zur Schicht stehenden p-Orbitalen resultieren. Diese  $\pi$ -Molekülorbitale sind für die Leitfähigkeit verantwortlich. Das zweidimensionale Graphen ist nicht nur der Grundbaustein für eindimensionale Kohlenstoffnanoröhren, die sich gedanklich aus dem Aufrollen der

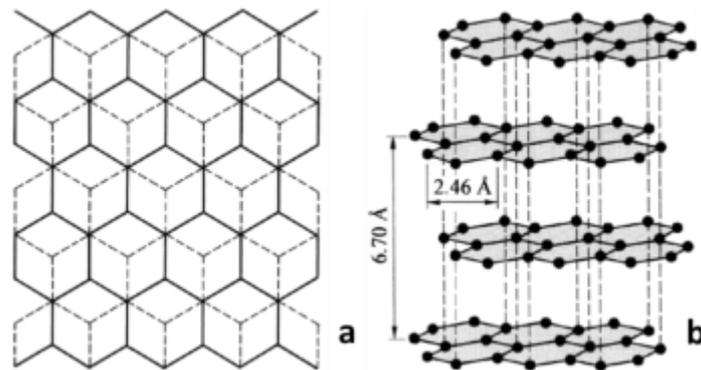
Graphenschicht ergeben, sondern auch der Grundbaustein für dreidimensionales Graphit, das aus vielen übereinander liegenden Graphenschichten besteht. Zudem stellt Graphen nulldimensionale Fullerene dar, in denen zwölf der  $C_6$ -Ringe durch  $C_5$ -Ringe ersetzt sind und so eine kugelähnliche Form erzwungen wird. (s. Abb. 3.15) [70].



**Abb. 3.15** Graphen als Grundbaustein für Fullerene, CNTs und Graphit [83]

Die Grundeinheit der hexagonalen Modifikation der dreidimensionalen Struktur des Graphits ist eine zweiatomare Basiszelle. Das reale Gitter des Graphens weist eine zweiatomare Basis auf, aus der eine hexagonale Struktur von Kohlenstoffatomen resultiert. Auch das reziproke Gitter hat eine hexagonale Struktur. Dabei spielen die Eckpunkte der ersten Brillouin-Zone (K-Punkte) im Spektrum von Graphit und Graphen eine sehr wichtige Rolle, da sich hier das Valenz- und das Leitungsband berühren. Demzufolge ist bei Graphen und Graphit an den K-Punkten eine verschwindende Bandlücke festzustellen, die eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit impliziert. Die Energie der Ladungsträger ist in der Umgebung der K-Punkte proportional zum Impuls, wie z. B. bei masselosen und ultrarelativistischen Teilchen. Bei Raumtemperatur zeigt Graphen einen Quanten-Hall-Effekt sowie eine schwache Spin-Bahn-Kopplung [84]. Dieses Verhalten könnte in Zukunft dafür sorgen, dass beispielsweise der Einzelelektronentransistor aus Graphen das als Transistormaterial genutzte Silizium ablöst [72]. Graphit besteht aus übereinander gelagerten Graphenschichten. Die jeweils über und unter einer Graphenschicht liegende Schicht ist verschoben. Aus dieser Anordnung resultiert eine Schichtstruktur (s. Abb. 3.16). Der Zusammenhalt der Schichten erfolgt durch Van-der-Waals-Kräfte und schwache  $\pi$ -Wechselwirkungen. Dabei beträgt die Bindungsenergie zwischen den Atomen innerhalb einer Schicht 4,3 eV und zwischen den Schichten 0,07 eV. Der große Abstand von 3,35 Å und die leichte Spalt- und Verschiebbarkeit längs der Schichten sind für die sehr guten Schmiereigenschaften des Graphits verantwortlich. Dabei

sind Anwendungen in Verbundwerkstoffen zur mechanischen Verstärkung [85, 86] und Produkte mit verbesserten tribologischen Eigenschaften denkbar [87-89].



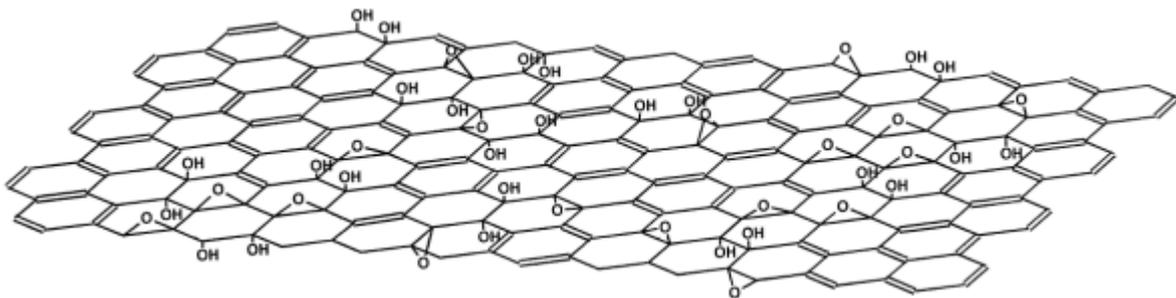
**Abb. 3.16** a: Darstellung der Anordnung von Graphenschichten im hexagonalen Graphit (durchgezogene Linie: Ausgangsschicht, gestrichelte Linie: darüber bzw. darunter liegende Schicht); b: dazugehörige Kristallstruktur [90]

Die Graphitstruktur (s. Abb. 3.16), die die Schichtfolge ABAB usw. aufweist, stellt die Struktur der gewöhnlich vorkommenden Modifikation dar. Sie wird als hexagonaler- oder  $\alpha$ -Graphit bezeichnet. Darüber hinaus existiert auch eine andere Struktur, die die Schichtfolge ABCABC usw. hat. Diese Struktur findet sich häufig in scherbeanspruchtem Graphit wieder und wird als rhomboedrischer- oder  $\beta$ -Graphit bezeichnet [63]. Natürlich vorkommender Graphit hat eine graue Farbe, einen schwachen Metallglanz und bildet eine undurchsichtige, schuppige und leicht zu spaltende Masse. Durch die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen wird -wie im Graphen- eine metallische Leitfähigkeit des diamagnetischen Graphits parallel zu den Schichten erreicht. Ferner bilden die  $\pi$ -Elektronen ein zweidimensionales Elektronengas. Senkrecht zu den Schichten ist die Leitfähigkeit des Graphits deutlich schlechter als parallel dazu. Graphit dient aufgrund seiner Hitzebeständigkeit und guten Wärmeleitfähigkeit zur Herstellung temperaturbeständiger Produkte. Des Weiteren wird Graphit wegen seiner chemischen Widerstandsfähigkeit für Schutzanstriche, z. B. Kessel, verwendet. Graphit wird in Elektrodenmaterialien, Widerstandsheizungen, Kohle-basierten Stromabnehmern, Giessformen, Auskleidungsmaterialien, Wärmetauschern und als Moderator in Kernreaktoren aufgrund des großen Neutroneneinfang-Querschnitts eingesetzt [70].

Als Graphitische Kohlenstoffe werden Kohlenstoffverbindungen bezeichnet, die sich aus der Struktur des Graphens bzw. Graphits ableiten und daraus hergestellt werden. Dabei handelt es sich um eine nichtstöchiometrische Verbindung. Ihre Summenformel variiert stark mit den Herstellungsbedingungen [91, 92]. Die Kohlenstoffatome bilden ebenfalls Schichten aus anellierten C6-Ringen, jedoch sind im Vergleich zu Graphen drei Viertel des Kohlenstoffes im Oxid nicht  $sp^2$ -, sondern  $sp^3$ -hybridisiert. Die  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffe bilden drei  $\sigma$ -Bindungen zu den nächsten Kohlenstoffen in der Schicht und jeweils eine  $\sigma$ -Bindung zu

einem Sauerstoff ober- oder unterhalb der Schicht aus. Graphenoxid enthält Sauerstoff in Form von Epoxid- oder Hydroxidgruppen. Der Sauerstoff ist als Epoxid- oder Hydroxid-Sauerstoff gebunden. Wasserstoff ist in Hydroxylgruppen enthalten. Carboxylgruppen finden sich an den Rändern der Schichten. Ein Rand kann sich innerhalb grosser Löcher in einer Schicht befinden [93]. In Abb. 3.17 ist ein Teil einer Graphenoxid-Schicht dargestellt [94].

Man erkennt, dass Epoxid- und Hydroxid-Gruppen nicht symmetrisch verteilt sind und kleine graphitische Bereiche vorhanden sind. Anhand von Berechnungen konnte gezeigt werden, dass eine nicht vollständig oxidierte Struktur mit kleinen graphitischen Bereichen im Vergleich zu einer Struktur, in der alle Kohlenstoffe  $sp^3$ -hybridisiert und funktionalisiert sind, stabiler ist [95].



**Abb. 3.17** Darstellung einer Graphenoxid-Schicht [94]

Graphitoxid besteht ebenso wie Graphit aus übereinander gelagerten Schichten. Allerdings kann bedingt durch den großen Schichtabstand (mehr als  $6 \text{ \AA}$ ) und die sehr unregelmäßige Verteilung von funktionellen Gruppen keine geordnete Struktur angegeben werden. Man spricht von einer turbostratischen Anordnung, bei der die Schichten gegeneinander verdreht und verschoben sind [96]. Teilweise sind die Schichten durch den  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff gewellt (in Abb. 3.17 nicht dargestellt) [94]. Die Eigenschaften des Graphitoxids werden maßgeblich durch den Oxidationsgrad bestimmt und schwanken stark. Die Farbe variiert von schwarzbraun bis elfenbeinweiß. Graphenoxid ist elektrisch nicht leitend und zeigt schwachen Diamagnetismus. Es ist zudem thermisch nicht sehr stabil und zerfällt bei Temperaturen über  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  zu Kohlenoxiden, Wasser und graphitischem Kohlenstoff [97]. Graphitoxid ist wasserlöslich und bildet kolloidale Dispersionen [98], aus denen nach Eintrocknen und Reduktion Graphitmembranen und Graphitfolien hergestellt werden können [99, 100], die beispielsweise für die Herstellung von Batteriematerialien, Superkondensatoren und dünnen graphitischen Beschichtungen eingesetzt werden können [70].

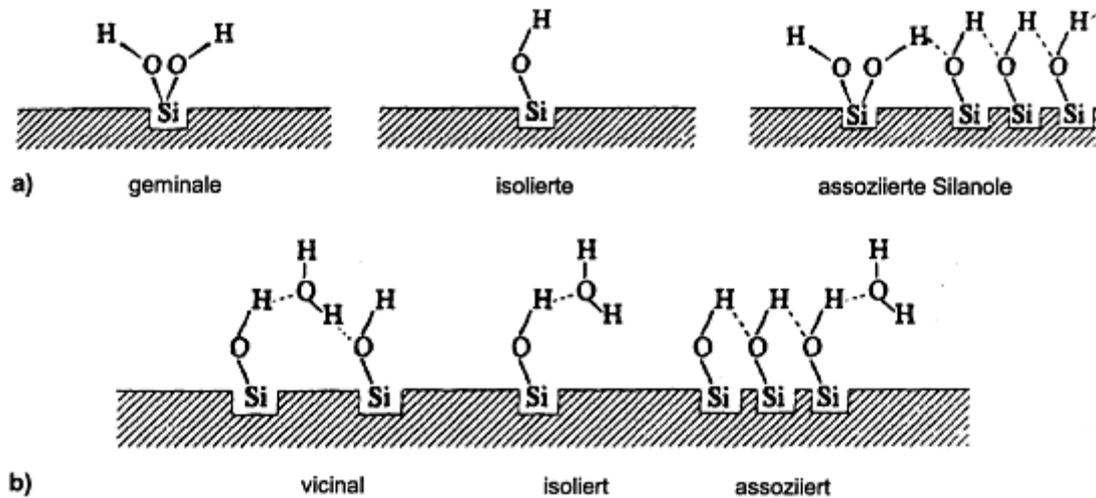
### 3.4.3 Mineralische Füllstoffe

#### 3.4.3.1 Kieselsäure

Bis zum Jahr 1951 wurden in den meisten Fällen pyrogene Kieselsäuren eingesetzt. Seitdem verwendet man auch gefällte Kieselsäuren, da gezeigt werden konnte, dass die Eigenschaften der resultierenden Vulkanisate an die Eigenschaften der mit pyrogenen Kieselsäuren gefüllten Systeme heranreichten bzw. diese sogar übertrafen. Demzufolge werden die gefällten Kieselsäuren heute überwiegend eingesetzt [101].

Gefällte Kieselsäuren stellt man aus den Ausgangsmaterialien Al-K-Silikat-Lösungen, vorzugsweise Natronwasserglas, und konzentrierten Säuren, z.B. Schwefelsäure, her [102]. Dabei entstehen Natriumsulfat und Wasser als Nebenprodukte. Pyrogene Kieselsäuren hingegen werden nach dem Flammverfahren hergestellt. Die so erhaltenen und bei hohen Temperaturen gesinterten Kieselsäuren formen perlartige Siliziumdioxidpartikel. Dabei liegen die Primärpartikel des entstehenden amorphen Siliciumdioxids mit Durchmessern von 5 – 50 nm anfangs einzeln vor; während des Partikelwachstumsprozesses treffen diese aufeinander und werden durch feste Bindungen miteinander zu Aggregaten verschmolzen. Die Anzahl und die Größe der im Aggregat enthaltenen Primärpartikel, die einen typischen Durchmesser zwischen 10 und 60 nm aufweisen, bestimmt dabei die Größe eines Aggregates. Die Aggregate können sich vorwiegend durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Agglomeraten zusammenschließen. Aufgrund der schwachen Bindung zwischen den Aggregaten können diese durch die beim Mischprozess auftretenden Scherkräfte, wieder aufgebrochen werden. Analog zu Ruß stellt die kleinste dispergierbare Einheit das Primäraggregat dar. Zur Charakterisierung von Kieselsäuren wird die spezifische Oberfläche herangezogen. Diese wird über die BET- oder CTAB-Adsorption bestimmt. Man erhält daraus Werte, die zwischen 25 und 800 m<sup>2</sup>/g liegen. Darüber hinaus stellt die Quecksilber-Porosimetrie eine gute Methode dar um die Porengröße und die Porengrößenverteilung durch Einpressen von Quecksilber zu bestimmen. Die Oberflächenaktivität von Kieselsäuren wird hauptsächlich durch die Anzahl bzw. Dichte an Silanolgruppen auf der Oberfläche bestimmt. Bei Fällungskieselsäuren liegt die Silanolgruppendifichte bei 5 bis 6 Silanolgruppen pro nm<sup>2</sup> [103].

Bisher konnte die Analyse der Silanolgruppendifichte nicht standardisiert werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es Silanolgruppen verschiedener Aktivität auf der Oberfläche gibt (s. Abb. 3.18), die mittels <sup>29</sup>Si-NMR-Experimenten [104-106] oder IR-Spektroskopie [107, 108] identifiziert werden können. Dabei unterscheidet man freie, vicinale oder verbrückte Silanolgruppen, geminale Silanolgruppen und Siloxangruppen (s. Abb. 3.18).

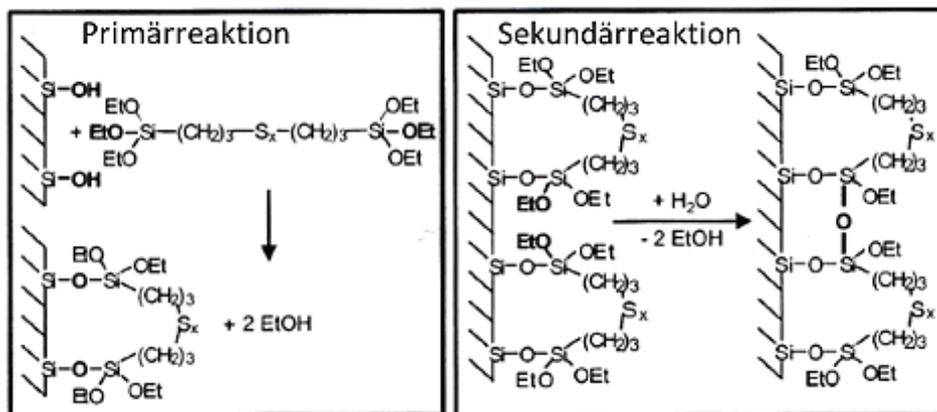


**Abb. 3.18** Arten von Silanolgruppen (a) und assoziiertes Wasser (b) [109]

Durch die Hydrophilie der Kieselsäure wird ständig Wasser an die Oberfläche gebunden; dies erschwert die Charakterisierung zusätzlich. Eine derzeit weit verbreitete Bestimmungsmethode stellt die Bestimmung nach Sears [102] dar. Bei dieser Methode wird eine Kieselsäuresuspension mit Natronlauge definierter Konzentration gegen den Neutralpunkt titriert, die Angabe erfolgt dann in x ml Natronlauge pro y g Silica.

### Silanisierung

Zunächst war die Anwendung der Kieselsäure als Füllstoff auf wenige Anwendungen beschränkt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die polare Oberfläche und die hohe Neigung der Kieselsäure zur Aggregation eine optimale Dispersion in einer Polymermatrix erschwert. Darüber hinaus war durch die polare Oberfläche keine intensive Wechselwirkung mit einer eher unpolaren Polymermatrix zu erreichen. Erst durch die Entwicklung und den Einsatz von bifunktionellen Organosilanen bestand die Möglichkeit, die Kieselsäure direkt chemisch an die Polymermatrix anzubinden. Die Reaktion zwischen der Kieselsäure-Oberfläche und dem eingesetzten Silan erfolgt formal in zwei Hauptreaktionen, welche als Primär- und Sekundärreaktion beschrieben werden (s. Abb. 3.19).



**Abb. 3.19** Vereinfachte Darstellung der Silanisierungsreaktion, die sich in Primär- und Sekundärreaktion gliedert, nach [110]

Die Primärreaktion stellt eine direkte Kondensationsreaktion der Ethoxy-Gruppen des Silans mit den Silanolgruppen der Kieselsäure unter Ethanolabspaltung dar (s. Abb. 3.19 links). Bei der Sekundärreaktion findet eine Kondensationsreaktion zwischen Silan-Molekülen statt, die bereits auf der Kieselsäure gebunden sind [111-113]. Monofunktionelle Silane wie Octyltetraethoxysilan (OCTEO, Si208) oder bifunktionelle Silane wie Bis-(triethoxysilylpropylsulfan) (TESPT, Si69) werden als Organosilane eingesetzt. Bifunktionellen Silane können mit zwei Silanol-Gruppen reagieren; die Schwefelgruppe ermöglicht zusätzlich eine direkte Anbindung an die Polymerketten während der Vernetzungsreaktion. Die Silanisierung der Kieselsäure wird in-situ während des Mischprozesses durchgeführt. Dabei fungiert der Innenmischer als Reaktionsgefäß; es muss folglich eine genaue Prozessführung beachtet werden. Einerseits soll die chemische Reaktion zwischen Kieselsäure und Organosilan stattfinden können, andererseits soll der Kautschuk nicht übermäßig belastet und eine vorzeitige Vernetzung verhindert werden. Die Prozessführung umfasst einen dreistufigen Mischprozess. Die ersten beiden Stufen werden bei hohen Temperaturen (140-160°C) durchgeführt und beinhalten hauptsächlich die Silanisierung, in der letzten Stufe werden bei niedrigen Temperaturen die Vernetzungschemikalien eingemischt.

### 3.4.3.2 Nicht verstärkende mineralische Füllstoffe

Neben Ruß und Kieselsäure, die zu den größten Gruppen von verstärkenden Füllstoffen gehören, können zahlreiche anorganische Füllstoffe, z. T. für Spezialanwendungen, eingesetzt werden. An dieser Stelle sollen nur die wichtigsten Füllstoffe und ihre Eigenschaften erwähnt werden. Für weitere Details wird auf die Literatur verwiesen [44, 50]. Grobteilige Füllstoffe gehören zu den inaktiven Füllstoffen und werden entweder zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften oder zur Verbilligung eingesetzt. Da die spezifische Oberfläche sehr niedrig ist, können Füllgrade bis 600 phr, z. B. in Kabelmischungen, erreicht werden

[67]. Dabei werden Füllstoffe mit spezifischen Oberflächen  $> 20 \text{ m}^2/\text{g}$  als „halbaktiv“ bezeichnet. Diese dienen zur Erhöhung des Moduls und der Reißfestigkeit. Durch Kupplung mit Silanen wird eine bessere Anbindung an die Kautschukmatrix erreicht.

Zu den halbaktiven Füllstoffen werden u. a. Hartkaolin, Kieselerde, Calcium- und Aluminiumsilikate gezählt. Die Reißfestigkeiten liegen im Bereich mittelaktiver Ruße, jedoch weisen sie niedrigere Modul-Werte auf [44].

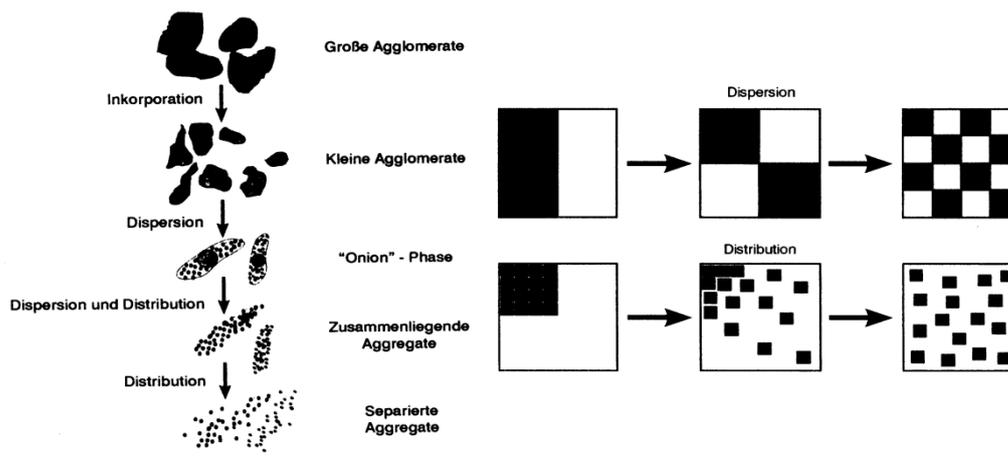
### **3.4.4 Einarbeitung von Ruß und Kieselsäure**

Ruße gehören -mengenmäßig gesehen- zu der größten industriell hergestellten Füllstoffklassen, wobei die Furnace Ruße mit ca. 96 % den größten Anteil stellen. An zweiter Stelle folgen die Kieselsäuren. Zu den hauptsächlichen Unterscheidungskriterien von Füllstoffen gehören die geometrische sowie die chemische Struktur, wie z. B. die Partikelgröße, Oberflächenaktivität und Struktur. Diese sind abhängig vom Herstellungsverfahren, können aber nicht unabhängig voneinander eingestellt werden [114].

Die Struktur von Agglomeraten hängt sehr eng mit der Größe der Partikel zusammen, da sich während der Füllstoffherstellung die Primärpartikel zu größeren Aggregaten und Agglomeraten zusammenlagern [102, 115]. Die Agglomerate werden während des Mischvorgangs zu immer kleineren Aggregaten abgebaut. Im Vergleich zu den gefällten Kieselsäuren ist die Oberflächenaktivität der Furnace-Ruße wesentlich geringer; die Primärpartikel sind aber größer. Auf der Kieselsäureoberfläche befindet sich eine große Anzahl von Silanolgruppen. Die Rußoberfläche hingegen enthält nur wenige polare Gruppen [116]. Die Verstärkung der Füllstoffe hängt einerseits von der morphologischen Beschaffenheit und Größe der Füllstoffteilchen als auch vom sog. Wechselwirkungspotential der Füllstoffoberfläche ab. Wenn die mittlere Partikelgröße von Füllstoffen zwischen 1 und 20 nm liegt oder die spezifische Oberfläche Werte zwischen  $6 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  und  $400 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  annimmt, dann spricht man von ausgeprägter Verstärkung [51]. Oberhalb einer kritischen Partikelgröße erfolgt keine Verstärkung. Eine Einschränkung gilt auch für sehr kleine Partikel hinsichtlich der Dispergierbarkeit sowie Verarbeitbarkeit. Je kleiner die Füllstoffpartikel sind, desto größer ist die Kautschuk-Füllstoff-Grenzfläche. Dies führt dazu, dass die Phasenbindung pro Volumeneinheit wesentlich erhöht wird.

Der Ablauf des Mischprozess (s. Abb. 3.20) lässt sich vereinfacht in *vier einzelne Phasen* untergliedern [117].

1. *Plastifizierung des Kautschuks*
2. *Verdichten des Füllstoffes, Aufbrechen der Agglomerate*
3. *Inkorporation des Füllstoffes*
4. *Dispersives und distributives Mischen*



**Abb. 3.20** Schematische Darstellung des Mischvorgangs, bei dem Füllstoffe verteilt und dispergiert werden [118]

Während des Mischvorgangs erfolgt der Abbau von großen Agglomeraten zu Aggregaten, die in der Kautschukmatrix verteilt werden (s. Abb. 3.20). Die Viskosität steigt dabei zu Beginn, da Kautschuk in den Hohlräumen des Füllstoffs eingeschlossen wird. Dies impliziert einen Anstieg des effektiven Füllstoffvolumenbruchs [119]. Durch den Abbau der Agglomerate sinkt die Viskosität im Verlauf des Mischprozesses. Dies ist auf die sehr hohen Scherkräfte zurückzuführen. Dabei führt die erneute Freisetzung des eingeschlossenen Kautschuks zur Abnahme der Viskosität. Unter der Voraussetzung, dass Struktur und Partikelgröße der Füllstoffe vergleichbar sind, hängt die Mischungsqualität hauptsächlich von der Dispersion und Verteilung in den entsprechenden Phasen sowie von der Güte der Mischung ab; diese wird entscheidend durch Wechselwirkungen an der Grenzfläche Füllstoff-Kautschuk und der Partikel des Füllstoffs untereinander beeinflusst. Es müssen in diesem Zusammenhang einerseits die Kautschuk-Füllstoff- und andererseits die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung betrachtet werden. Die Reagglomeration der Partikel wird bei einer guten Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung begünstigt und zieht eine Verminderung der Kautschuk-Füllstoff-Grenzfläche nach sich. Dies stellt die Voraussetzung zur Ausbildung von Füllstoffnetzwerken dar.

### 3.4.5 Füllstoffdispersion

Da die Dispersion von Füllstoffen sehr gut mit mechanischen Kennwerten von Vulkanisaten korreliert, ist diese von sehr großer Bedeutung [120-122]. Der Terminus „Dispersion“ beschreibt den Abbau von agglomerierten Teilchen zu mikroskopischen Partikeln. Mit der Abnahme des Durchmessers der Füllstoffpartikel wächst die Grenzfläche zwischen den Partikeln und der Kautschukmatrix exponentiell. Das Vorliegen einer guten Dispersion kann anhand der Abnahme der Moduli und der Viskosität der Mischung festgestellt werden [123, 124]. Abhängig von der eingetragenen Energie und der Mischzeit strebt die Dispersion während des Mischens gegen einen oberen Grenzwert [125]. Dieser Prozess ist dann abgeschlossen, wenn die Kräfte, die zum Zerteilen der Agglomerate aufgebracht werden müssen, und die der Dispersion entgegenwirkende interpartikuläre Wechselwirkung im Gleichgewicht stehen. Die interpartikuläre Wechselwirkung ist bei Einsatz von Kieselsäure viel größer als bei Rußen. Die hohe Polarität der Oberfläche der Kieselsäure erschwert den Vorgang der Dispersion erheblich. Des Weiteren führen Bedingungen, bei der die Viskosität der Mischung herabgesetzt wird, wie z. B. die Beimengung von Weichmachern und eine Erhöhung der Temperatur, zu einer schlechteren Dispersion, da der Energieeintrag geringer wird [126]. Im Fall des Vorliegens einzelner Graphen-Schichten werden ebenfalls eine hohe, mit der Matrix interagierende Oberfläche und aufgrund der Anisotropie der Struktur zusätzlich anisotrope Eigenschaften des Komposits erwartet. Auch bei Graphenen hängt beispielsweise der Effekt der Verstärkung daher hauptsächlich vom Grad der Dispersion in der Elastomermatrix ab. Ziel ist es durch geeignetes „Processing“ eine vollständige Vereinzelung der Graphenschichten bzw. Exfolierung und damit ein Maximum an aktiver Oberfläche zu erreichen. Die einzelnen Graphitschichten sollen separiert werden, da sie dazu neigen zu reagglomerieren und wieder mehrschichtiges Graphit zu bilden. Dies trifft auch auf CNT-Agglomerate zu [127, 128].

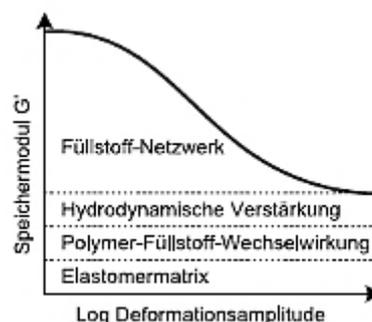
Zur Charakterisierung des Dispersionszustandes von Füllstoffen existieren verschiedene Methoden. Mittels lichtoptischer Transmissionsmikroskopie wurde 1956 erstmals die Füllstoffdispersion an Dünnschnitten untersucht [129], indem die bedeckte Fläche ermittelt wurde, die von von undispergierten Rußteilchen stammt. Diese Untersuchungen waren die Grundlage für die sog. ASTM-Norm [130], die 1967 von Medalia erweitert wurde. Dadurch konnte berücksichtigt werden, dass die Agglomerate nicht vollständig aus Ruß bestehen, sondern auch von immobilisiertem Kautschuk bedeckt sind [119, 131]. Heutzutage wird die Dispersion mittels Dispersions-Index-Analyse-System (DIAS) untersucht [132]. Hierbei handelt es sich um ein Auflichtmikroskopieverfahren zur Untersuchung von Glanzschnitten. Sie werden mit Rasierklingschnitten an Vulkanisaten angefertigt. Durch senkrechte Beleuchtung wird das Licht an den Vertiefungen oder Erhöhungen der herausgeschnittenen bzw. im Vulkanisat verbliebenen Füllstoffagglomeraten gestreut und es erscheint im Bild eine dunkle Fläche. Partikel, die das Licht nicht streuen, sind dispergiert. Zur Auswertung des Dispersionskoeffizienten werden die dunklen Flächenanteile berücksichtigt.

Bei den meisten Untersuchungsmethoden wird, wie bei Ruß, von kugel- bzw. ellipsenförmigen Füllstoffen ausgegangen. Bei Graphenen, wie auch bei den meisten anderen Nanofüllstoffen (Carbon-Nanotubes, Schichtsilikate), ist diese Annahme nicht richtig und führt zu ungenauen Angaben. Zusätzlich findet die Dispersion von Nanofüllstoffen auf einer deutlich kleineren Längenskala statt, als bei herkömmlichen Füllstoffen. Die üblichen lichtmikroskopischen Untersuchungsmethoden führen daher zu einem etwas anderen Bild, da sie die Mikrodispersion nicht auflösen können. Die Lichtmikroskopie kommt lediglich zur Beurteilung der Makrodispersion zum Einsatz, was aber in den meisten Fällen ausreicht. Transmissionselektronen-mikroskopische Untersuchungen erlauben die Beurteilung der Dispersion auf einer Nanoskala. Doch diese Untersuchungen sind sehr aufwändig. Hierzu müssen Ultramikrotomschnitte angefertigt und anschließend die Aggregate hinsichtlich ihrer charakteristischen Größenabmessungen ausgewertet werden [125, 133, 134].

Zudem sind diese Untersuchungen in den meisten Fällen zweidimensional und erlauben nur die Charakterisierung eines sehr kleinen Ausschnitts bei entsprechend geringer Repräsentativität. Speziell für anisotrope Füllstoffe führen zweidimensionale Analysen zu nicht immer eindeutigen Interpretationen, da man keinesfalls auf die räumliche Anordnung der dispergierten Nanopartikel schließen kann. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand von Vulkanisaten, die neben Ruß verschiedene Graphentypen enthielten, Dispersions-Index-Analyse-System-Untersuchungen durchgeführt um eine qualitative Aussage bezüglich der Verteilung von Graphenen in der Elastomermatrix zu erhalten (s. Kap. 7.4 und 8.3.1).

#### 3.4.6 Verstärkungsmechanismen

Für die Verstärkung von Elastomeren spielt die Kombination von verschiedenen Mechanismen eine Rolle. In Abb. 3.21 sind die einzelnen Aspekte, die einen Einfluss auf den viskoelastischen Modul ausüben, dargestellt.



**Abb. 3.21** Einfluss verschiedener Verstärkungsmechanismen auf den viskoelastischen Modul, nach [44]

Die Veränderung der Viskosität, die aus dem Einbringen sphärischer Partikel in eine Kautschukmatrix herrührt, wird mittels Hydrodynamische Verstärkung durch Füllstoff-

Partikel beschrieben. Demzufolge hängen der Modul  $E$  und der Füllstoffvolumenbruch miteinander zusammen. Die Gleichung nach Einstein (3.4) erlaubt die Berechnung des Young-Moduls im Bereich kleiner Dehnungen nach Smallwood für den Bereich kleiner bis mittlerer Füllgrade (s. Gleichung 3.5).

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi) \quad (3.4)$$

$$E = E_0(1 + 2,5\phi) \quad (3.5)$$

Man geht hierbei von der Annahme aus, dass zwischen den einzelnen Partikeln keine Wechselwirkungen auftreten [135]. Guth und Gold erweiterten Gleichung 3.5, indem sie die interpartikuläre Wechselwirkung berücksichtigten [136, 137]:

$$E = E_0(1 + 2,5\phi + 14\phi^2) \quad (3.6)$$

Die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung hängt hierbei von folgenden Faktoren ab: Form und Größe des Füllstoffs, chemische Struktur sowie Größe und Aktivität der Füllstoff-Oberfläche. Die Dynamik der Polymerketten wird durch eine intensive Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung zusätzlich modifiziert. Dabei bewirken attraktive Wechselwirkungen der Füllstoff-Oberfläche, dass Polymerketten auf dieser gebunden werden; so tragen sie nicht mehr zur Matrix bei. Der Anteil an Kautschuk, der nicht mehr durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel desorbiert werden kann, bezeichnet man als „Bound Rubber“ [138]. Zusätzlich ist der Einschluss von Polymer in Füllstoff-Aggregaten möglich, das auch nicht mehr zur Matrix gehört. Dieser Anteil wird „Occluded Rubber“ genannt. Anstatt des eingesetzten Füllstoff-Volumenbruchs wird der von Medalia ergänzte effektive Füllstoff-Volumenbruch  $\phi_{\text{eff}}$  verwendet [68, 139], den Gleichung 3.7 nun enthält. Bei gleicher Menge an eingesetztem Füllstoff erhöht sich  $\phi_{\text{eff}}$ , wenn sich die spezifische Oberfläche des Füllstoffs erhöht bzw. die Struktur zunimmt und Partikelgröße abnimmt.

$$E = E_0(1 + 2,5\phi + 14\phi_{\text{eff}}^2) \quad (3.7)$$

Man geht allgemein davon aus, dass mit zunehmender Nähe zur Füllstoffoberfläche die Beweglichkeit der Ketten abnimmt. Als „Bound Rubber“ bezeichnet man denjenigen Polymeranteil, der in direktem Kontakt zur Oberfläche des Füllstoffs steht und aufgrund der Beweglichkeit derart stark gehindert ist, dass er im glasartigen Zustand bei Raumtemperatur vorliegt. Mittels NMR-Spektroskopie [140-142] und mechanischer Analyse [143, 144] konnte die Existenz von glasartigem Polymer auf der Oberfläche von Füllstoffen bestätigt werden. Des Weiteren konnte anhand von Messungen an dünnen Polymerfilmen gezeigt werden, dass ihre  $T_G$  sehr stark von der Dicke der Polymerschicht abhängig ist. Je nach attraktiver oder repulsiver Natur der Wechselwirkungen zwischen Substrat und Polymer ist ein Anstieg oder

eine Abnahme von  $T_G$  mit Abnahme der Schichtdicke zu finden [145, 146]. Mittels Simulations- und analytischer Untersuchungen wurden diese Ergebnisse bestätigt [147, 148].

Die in der Nähe des Substrats stattfindende Veränderung der Dynamik bezeichnet man auch als "Confinement".

Bei Füllstoffkonzentrationen oberhalb der Perkolationsschwelle ist neben den zuvor beschriebenen Mechanismen der Einfluss von Füllstoff-Netzwerken zu berücksichtigen, die die Kraftübertragung des Systems dominieren und gleichzeitig ein penetrierendes Netzwerk mit der Matrix bilden. Die früheren Arbeiten von Payne beschreiben die Rolle des Füllstoff-Netzwerks hinsichtlich verschiedener Aspekte bei der Verstärkung von Elastomeren [149, 150]; verschiedene Autoren haben dazu Untersuchungen durchgeführt [151-153], (vgl. auch Abb. 3.21).

Es wurde gezeigt, dass mittels Wärmebehandlung ein Füllstoff-Netzwerk durch Flokkulation aufgebaut wird. Dadurch, dass das Füllstoff-Netzwerk oberhalb der Perkolationsschwelle ausgebildet wird, zeigt sich ein Anstieg des Moduls mit ansteigendem Füllstoff-Volumenbruch, der -wie in Gleichung 3.8 dargestellt- mit einem Potenzgesetz beschrieben wird:

$$G'_0 \sim \phi^{3,5} \quad (3.8)$$

Der Wert 3,5 des Exponenten, der sich aus der Fraktalität der Füllstoff-Cluster erklärt, lässt sich aus dem Cluster-Cluster-Aggregations-Modell herleiten [151] und konnte für diverse Polymer-Füllstoff-Kombinationen experimentell nachgewiesen werden [132].

## 3.5 Verformungsverhalten von Elastomeren

Bei der Verformung von Elastomeren nehmen die statistischen Anordnungsmöglichkeiten der Polymerketten ab. Die ist gleichbedeutend mit einem Übergang in einen höheren Ordnungszustand und einer Abnahme der Entropie. Das Verhalten von Elastomeren bei Verformung lässt sich sowohl thermodynamisch als auch mittels der statistischen Theorie der Gummielastizität beschreiben, auf die im Folgenden eingegangen wird.

### 3.5.1 Thermodynamische Theorie der Gummielastizität

Für ein System im thermodynamischen Gleichgewicht gilt unter isothermen und isochoren Bedingungen, dass die am System geleistete Arbeit  $A$  der Änderung der inneren Energie  $U$  und der Entropie  $S$  entspricht:

$$dA = dU - TdS \quad (3.9)$$

Verformt man ein ideales Netzwerk durch eine Kraft  $f$  um eine infinitesimale Länge  $dl$ , ergibt sich für eine uniaxiale Dehnung die Verformungsarbeit  $dA$  zu

$$dA = f dl - p dV \quad (3.10)$$

Dabei gilt unter isobaren Bedingungen:

$$dH = dU - p dV \quad (3.11)$$

$$f dl = dH - T dS \quad (3.12)$$

Die vom Netzwerk bei der Verformung um  $dl$  ausgeübte Rückstellkraft  $f$  ergibt sich zu:

$$f = \left( \frac{\partial H}{\partial l} \right)_{T,p} - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,p} \quad (3.13)$$

Unter der Annahme, dass sich die Enthalpie  $H$  bei Dehnung nicht ändert, folgt, dass die Rückstellkraft (unter Dehnung) mit steigender Temperatur zunimmt.

$$f = -T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,p} = cT \quad (c: \text{Konstante}) \quad (3.14)$$

Dieses Verhalten ist als Gough-Joule-Effekt bekannt und ist bei der Konstruktion mit Elastomeren zu beachten [44].

### 3.5.2 Statistische Theorie der Gummielastizität

Die Bewegungen der Kettensegmente eines idealen Netzwerks lassen sich in Analogie eines idealen Gases statistisch behandeln. Folgende Vereinfachungen werden angenommen:

- die innere Energie ist von der Konformation unabhängig
- frei bewegliche Ketten, die kein Eigenvolumen besitzen
- Subketten stellen Gauß-Ketten dar
- isotropes Netzwerk und affines Deformationsverhalten

Eine Polymerkette, die aus  $n$  Monomereinheiten der Länge  $a$  besteht, hat die gesamte Kettenlänge  $R = na$ . Das mittlere Quadrat des End-zu-End-Abstands ( $r$ ) statistischer Knäuelmoleküle lässt sich mit der Gaußschen Wahrscheinlichkeitsfunktion berechnen.

$$W(r)dr = \frac{4b^3}{\sqrt{\pi}} e^{-b^2r^2} r^2 dr \quad (3.15)$$

Das Maximum der radialen Verteilungsfunktion entspricht der wahrscheinlichsten Länge ( $r$ ) zwischen den Kettenenden

$$r_w = \frac{1}{b} = \sqrt{\frac{2na^2}{3}} \quad (3.16)$$

Aus der radialen Verteilungsfunktion erhält man für das mittlere Quadrat des End-zu-End-Abstands

$$\overline{r^2} = \int_0^{\infty} r^2 w(r) dr = \frac{3}{2b^2} = na^2 \quad (3.17)$$

Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik lässt sich die Entropie  $S$  der Gaußschen Ketten aus der Boltzmann-Gleichung ( $k_B$  = Boltzmann-Konstante) berechnen

$$S = k_B \ln \Omega \quad (3.18)$$

Die Anzahl der möglichen Konformationen  $\Omega$  für eine individuelle Kette ergibt sich aus der Gaußschen Wahrscheinlichkeitsfunktion. Nach Einsetzen von (3.15) in Gleichung (3.18) erhält man für die Entropie den Ausdruck

$$S = k_B \ln \Omega = c - kb^2r^2 \quad (3.19)$$

Wird eine Netzwerkkette, deren Beginn im Ursprung des Koordinatensystems und deren Ende in den Koordinaten  $(x, y, z)$  liegt, um das Verstreckungsverhältnis  $\lambda = l/l_0$  verformt, ändert sich der End-zu-End-Abstand von  $r$  zu  $r_d$ .

$$r_d^2 = \lambda_1^2 x^2 + \lambda_2^2 y^2 + \lambda_3^2 z^2 \quad (3.20)$$

Für die Deformationsarbeit  $\Delta A$  an einer Kette erhält man unter der Annahme, dass sich die Enthalpie bei Verformung nicht ändert die folgende Beziehung

$$\Delta A = -T\Delta S = k_B T [(\lambda_1^2 - 1)b^2 x^2 + (\lambda_2^2 - 1)b^2 y^2 + (\lambda_3^2 - 1)b^2 z^2] \quad (3.21)$$

Durch Summation über alle Ketten wird die Deformationsarbeit an einem idealen elastischen Netzwerk mit  $N$  statistischen Ketten erhalten. Unter Berücksichtigung der gleichen Wahrscheinlichkeit aller Richtungen in einem isotropen Netzwerk gilt

$$\sum_{i=1}^N b^2 x_i^2 = \sum_{i=1}^N b^2 y_i^2 = \sum_{i=1}^N b^2 z_i^2 = \sum_{i=1}^N b^2 r_i^2 = \frac{1}{3} \overline{r^2} \quad (3.22)$$

Damit erhält man folgende Beziehung

$$\Delta A = k_B NT b^2 \overline{r^2} [\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3] \quad (3.23)$$

Einsetzen der Beziehung von 3.17 in 3.23 ergibt

$$\Delta A = \frac{1}{3} k_B NT (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (3.24)$$

Falls ein inkompressibler Körper ( $\mu = 0,5; E = 3G$ ) uniaxial verformt wird gilt:

$$\Delta A = \frac{1}{3} k_B NT (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (3.25)$$

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1$$

$$\lambda_1 = \lambda$$

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-\frac{1}{2}}$$

Daraus folgt für die Verformungsarbeit

$$\Delta A = T \Delta S = \frac{1}{2} k_B NT \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (3.26)$$

Für die Kraft-Dehnungs-Beziehung erhält man

$$f = \frac{\partial \Delta A}{\partial \lambda} = k_B NT \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (3.27)$$

Wenn man für  $\lambda = 1 + \varepsilon$  und für  $\lambda^{-1} = (1 + \varepsilon)^{-1} \cong 1 - 2\varepsilon$  einsetzt, ergibt sich die Spannungs-Dehnungs-Funktion von  $N_0$  Gaußketten pro  $\text{cm}^3$  zu:

$$\sigma = k_B N_0 T (1 + \varepsilon) - (1 - 2\varepsilon) = 3k_B N_0 T \varepsilon \quad (3.28)$$

$N_0$  bezieht sich dabei auf den Querschnitt der unverformten Probe. Den zeitunabhängigen Elastizitäts-Modul  $E_0$  erhält man für  $\lambda \rightarrow 0$  bzw. für kleine Deformationen:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \quad = E_0 = \frac{\sigma}{\varepsilon} = 3 k_B N_0 T \quad (3.29)$$

Der Schubmodul ergibt sich dabei aus der Inkompressibilität:

$$G_0 = \frac{E_0}{3} = N_0 k_B T \quad (3.30)$$

Angenommen die Anzahl der Netzwerkketten pro Volumeneinheit haben eine mittlere Molmasse  $M_c$ , so erhält man die Anzahl der Netzwerkketten pro Volumeneinheit  $N_0$ . Diese ergibt sich aus dem Ausdruck  $\frac{\rho N_L}{M_c}$ .

Der Schubmodul errechnet sich aus:

$$G_0 = \frac{\rho}{M_c} = N_L k_B T = \frac{\rho}{M_c} RT \quad (3.31)$$

Da ein reales Netzwerk aus Polymerketten mit einer mittleren Molmasse  $M_n$  aufgebaut ist, muss dieser Term noch um die freien Kettenenden, d. h. mit  $2M_c/M_n$ , korrigiert werden. Folglich ergibt sich:

$$G_0 = \frac{\rho}{M_c} RT \left( 1 - \frac{2M_c}{M_n} \right) \quad (3.32)$$

Bei Vorliegen von Verschlaufungen muss für ihre Anzahl ein weiterer Korrekturfaktor eingeführt werden [44].

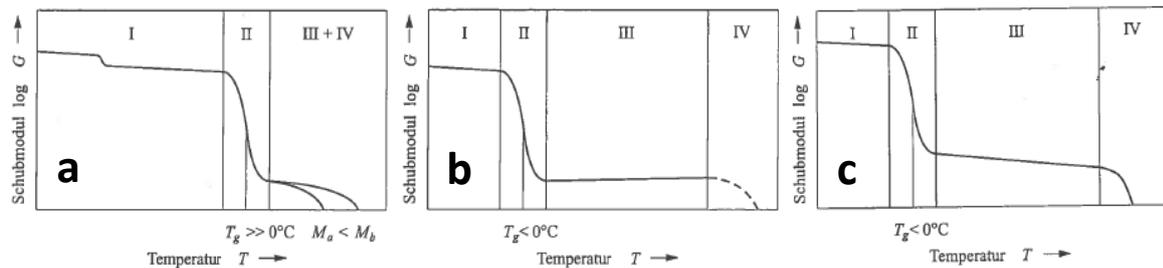
## 3.6 Viskoelastische Eigenschaften

Elastomere gehören zur Gruppe der viskoelastischen Stoffe. Wenn viskoelastische Stoffe verformt werden, laufen sowohl elastische als auch viskose Mechanismen ab. Bei Auftreten rein elastischer Verformung wird Energie gespeichert, nach Entlastung wird diese wieder abgegeben; der Zyklus verläuft reversibel. Dagegen wird bei viskosen Prozessen die geleistete Arbeit in Wärme umgewandelt. Durch die viskosen Mechanismen werden Stoffdaten stark von Zeit und Temperatur beeinflusst. Sie zeigen sich je nach Beanspruchung verschiedene Phänomene. Dazu zählen u. a. Dämpfung, Erwärmung, Spannungsrelaxation und Verformungsretardation. In Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit und

Temperatur können die elastischen und viskosen Beiträge zur Verformung unterschiedlich sein. Das Verhalten kann durch vorherige Deformationen beeinflusst werden. Z. B. zeigt sich beim 2. Zyklus ein deutlicher Abfall der Rückstellkraft. Dies wird als Mullins-Effekt bezeichnet und kann mit dem Brechen des Füllstoffnetzwerks erklärt werden (Spannungserweichung) [154].

### **3.6.1 Temperaturabhängigkeit**

Die Grundlage für die Einteilung der Polymerwerkstoffe nach DIN 7724 bildet das mechanische Verhalten im Gebrauchstemperaturbereich und das Vorliegen eines Schmelzbereichs [43]. Demzufolge werden Polymere hinsichtlich ihres Temperaturverlaufes des Schubmoduls und des Zugverformungsrestes bei Raumtemperatur eingeteilt. Abb. 3.22 zeigt die Abhängigkeit des Schubmoduls ( $G$ ) von der Temperatur für amorphe Thermoplaste (a), Elastomere (b) und thermoplastische Elastomere (c). Dabei wird der Verlauf der Temperatur in vier Bereiche mit charakteristischen Eigenschaften der Polymere unterteilt. In I, dem energieelastischen Bereich, liegen die Polymermoleküle im glasartigen, d. h. eingefrorenen Zustand, vor. Dies ist der Anwendungsbereich der Thermoplaste; bei steigenden Temperaturen erweicht das Material und die Polymerkettensegmente bewegen sich. II bezeichnet den Übergangsbereich zum entropieelastischen Bereich, dem Glasumwandlungsbereich, der mit III bezeichnet wird. Hier ist die Temperaturabhängigkeit besonders ausgeprägt. Man bezeichnet den Wendepunkt als Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ). Die Lage von  $T_G$  hängt bei DSC-Messungen von der Aufheiz- und Abkühlrate bzw. bei dynamischer Beanspruchung von der Frequenz ab. Im Glasumwandlungsbereich durchläuft der Verlustmodul ein Maximum. Der Bereich III ist dadurch gekennzeichnet, dass er einen niedrigen Speichermodul und einen niedrigen Verlustmodul aufweist. In diesem Zustand besitzen die Kettensegmente eine hohe Beweglichkeit. Bei Verformungen nimmt die Entropie ab, falls die Fließvorgänge unterbunden werden. Dies kann durch eine weitmaschige chemische Vernetzung oder durch Verhakungen der Polymerketten stattfinden. Bei unvernetzten Polymeren, wie bei amorphen Thermoplasten, hängt die Ausdehnung dieses Bereiches von der Molmasse ab (s. Abb. 3.22 a).



**Abb. 3.22** Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls  $G$  amorpher Thermoplaste (a), von Elastomeren (b) und von thermoplastischen Elastomeren (c) nach DIN 7724, nach [44]

Wenn eine kritische Kettenlänge überschritten wird, dann kann sich ein physikalisches Netzwerk durch Kettenverschlaufungen ausbilden (engl.: “entanglements“). Der entropieelastische Bereich von vernetzten Polymeren reicht bis zur Zersetzungstemperatur (s. Abb. 3.22 b). Der Bereich III stellt den Anwendungsbereich der Elastomere und der thermoplastischen Elastomere dar. Thermoplastische Elastomere stellen Zweiphasensysteme dar und weisen zwei Übergangsbereiche auf. Im Gebrauchstemperaturbereich verhalten sie sich vorwiegend entropieelastisch (s. Abb. 3.22 c). Oberhalb der Gebrauchstemperatur haben sie einen Schmelzbereich. Der Bereich IV findet bei Thermoplasten und bei thermoplastischen Elastomeren viskoses Fließen statt, bei Elastomeren manifestiert sich hingegen die Zersetzung des Materials (s. Abb. 3.22 a-c).

## 3.6.2 Zeitabhängigkeit

### 3.6.2.1 Statische Beanspruchung

Für  $T < T_G$ , d. h. im energieelastischen Zustand, sind amorphe Polymere glasartig eingefroren. Ihr Spannungs-Verformungsverhalten weist bei kleinen Verformungen eine Linearität auf. Die Deformation kann als reversibel betrachtet werden, d. h. dass die Bewegungsvorgänge den Beanspruchungen für  $t < 10^{-13}$  s folgen [44]. Ideal energieelastische Körper werden mit Hilfe des Hookeschen Gesetzes beschrieben. Für ideal entropieelastische Körper erfolgt die Verformung nahezu verzögerungsfrei. Dabei sind die Relaxationszeiten bei den Gebrauchstemperaturen so kurz, dass der Elastizitätsmodul nicht von der Frequenz abhängt. Bei Elastomeren bewirkt eine Verformung aufgrund ihres viskoelastischen Charakters elastische und viskose Prozesse. Wegen der Platzwechselfvorgänge benötigen viskose Vorgänge endliche Zeiten um einen stationären Zustand zu erreichen. Dabei ist die Deformation zum Teil irreversibel. Mit Hilfe des Newtonschen Gesetzes wird die Verformung idealer Flüssigkeiten beschrieben. Zeitunabhängige elastische und zeitabhängige viskose Gleichungen können in Kombination miteinander verwendet werden um viskoelastische Stoffe zu beschreiben. Dabei benötigen viskoelastische Bewegungsvorgänge

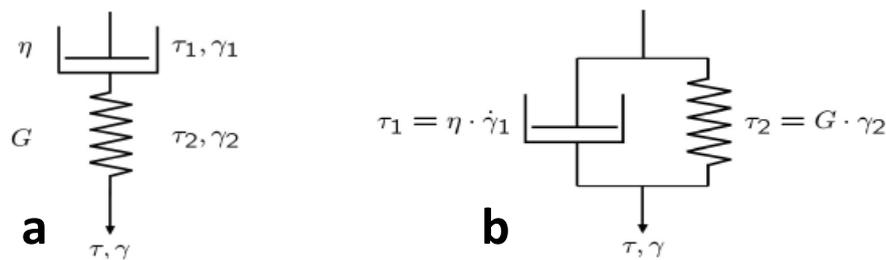
endliche Zeiten um einen stationären Zustand zu erreichen. Der Schubmodul  $G$  oder die Nachgiebigkeit  $J$  hängen von der Dauer der Lasteinwirkung ab (s. Gl. 3.33)

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)}; J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau(t)} \quad (3.33)$$

Dabei ist jedem Bewegungsvorgang eine charakteristische Zeit ( $\theta$ ) zugeordnet. Die Zeitkonstanten werden als Relaxations- bzw. Retardationszeiten bezeichnet und entsprechen dem Verhältnis von Viskosität  $\eta$  zur Federkonstanten  $E$ :

$$\theta = \frac{\eta}{E} \quad (3.34)$$

Phänomenologisch gesehen können viskoelastische Vorgänge durch eine Kombination von Feder- und Dämpferelementen dargestellt werden. Dabei ergeben Feder und Dämpfer in Reihe geschaltet das Maxwell-Modell; das Voigt-Kelvin-Modell basiert auf der Parallelschaltung beider Elemente (s. Abb. 3.23).



**Abb. 3.23** Maxwell-Modell (a) und Kelvin-Voigt-Modell (b), nach [155]

Der Modul der Feder  $G$  und die Viskosität  $\eta$  des Dämpfungselementes beschreiben die mechanischen Eigenschaften beider Modelle eindeutig und vollständig. Beim Maxwell-Modell sind die Schubspannungen von Dämpfer  $\tau_1$  und Feder  $\tau_2$  gleich, so dass folglich gilt:

$$\tau = \tau_1 = \tau_2$$

Die Deformationen addieren sich:  $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ . Für die Zeitabhängigkeit der Schubspannung bei konstanter Deformation erhält man demzufolge:

$$\tau_t = \tau_0 e^{-\frac{t}{\theta}} \quad (3.35)$$

Das Maxwell-Modell, das den einfachsten Fall einer viskoelastischen Flüssigkeit beschreibt, ist gut für die Erklärung der Spannungsrelaxation geeignet.

Beim Voigt-Kelvin-Modell verhält es sich genau umgekehrt wie beim Maxwell-Modell; die Deformationen bleiben gleich und die Spannungen addieren sich:  $\gamma = \gamma_1 = \gamma_2$ ;  $\tau = \tau_1 + \tau_2$ . Bei konstanter Last erhält man für die Zeitabhängigkeit der Verformung:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta}}\right) \quad (3.36)$$

Durch das Voigt-Modell wird der einfachste Fall eines viskoelastischen Festkörpers beschrieben. Es eignet sich zur Darstellung des Kriechens.

Weitere Modelle entstehen durch Variation der Feder- und Dämpferelemente (Maxwell-Wiechert, Voigt-Maxwell) [44, 155].

Da Relaxations- bzw. Kriechprozesse dem Logarithmus der Zeit proportional sind, können die im Kurzzeitversuch ermittelten Spannungs- bzw. Verformungsänderungen gegen den Logarithmus der Zeit aufgetragen werden, um dadurch die Extrapolation auf das Verhalten des Werkstoffes bei längeren Beanspruchungszeiten zu ermöglichen. Um das Relaxations- bzw. Retardationsverhalten der Polymerwerkstoffe zu beschreiben, verwendet man die Kombination von N Maxwell- oder Voigt-Modellen.

Für den zeitabhängigen Relaxationsmodul erhält man Gl. 3.37:

$$G(t) = \sum_N G_i e^{-\frac{t}{\theta_i}} \quad (3.37)$$

Da bei Polymeren eine kontinuierliche Verteilung der Relaxationszeiten vorliegt, steht anstelle des Summenzeichens das Integral.

#### 3.6.2.2 Dynamische Beanspruchung

Im Fall einer Belastung eines viskoelastischen Körpers mit einer periodisch veränderlichen Last gilt:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (3.38)$$

Aus dem Feder-Dämpfer-Modell folgt, dass die Deformation nicht phasengleich stattfindet; es tritt eine zeitliche Verschiebung auf:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (3.39)$$

Als  $\sigma_0$  und  $\varepsilon_0$  werden die Amplituden von Spannung und Dehnung bezeichnet,  $\omega$  ist die Kreisfrequenz. Der Phasenwinkel  $\delta$  wird als Verlustwinkel bezeichnet.

Mittels Einführung von  $G^*$ , dem komplexen Modul, lässt sich die Phasenverschiebung formal beschreiben.  $G^*$  besteht dabei aus einem realen Teil, der in Phase ist, und einem imaginären, außer Phase stehenden Teil:

$$G^* = G' + iG'' \quad (3.40)$$

Dabei ist der reale Teil  $G'$  ein Maß für die elastische Energie, der Verlustmodul  $G''$  stellt dagegen ein Maß für die dissipierte Energie dar. Das folgende Verhältnis aus beiden wird als Verlustfaktor bezeichnet:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.41)$$

### 3.6.2.3 Energiedissipation

Die zyklische Belastung von Elastomeren impliziert, dass ein Teil der Verformungsenergie in Wärme dissipiert wird. Im sog. Spannungs-Verformungsversuch manifestiert sich dieser Anteil als Hysteresefläche. Bei Vorliegen einer periodischen Verformung entspricht die im Spannungs-Deformations-Diagramm dargestellte Verlustenergie der Fläche einer Ellipse:

$$\Delta W = \int \sigma(t) d\varepsilon(t) = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin\vartheta \quad (3.42)$$

Im Fall konstanter Verformung, d. h. wenn  $\varepsilon_0 = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_i$  gilt, beträgt die Verlustenergie

$$\Delta W = \pi \varepsilon_0^2 M_0 \sin\vartheta = \pi M'' \varepsilon_0^2 \quad (3.43)$$

Bei konstanter Last, also bei  $\sigma_0 = \sigma_1 = \sigma_2 = \varepsilon_i$ , beträgt die Verlustenergie:

$$\Delta W = \pi \sigma_0^2 \frac{\sin\vartheta}{M_0} = \pi J'' \sigma_0^2 \quad (3.44)$$

### 3.6.3 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip

Hinsichtlich des viskoelastischen Verhaltens hat eine Verlängerung der Versuchszeit den gleichen Effekt wie eine Temperaturerhöhung. Dieses Phänomen bezeichnet man als Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip, das mittels WLF-Gleichung quantitativ beschrieben wird. Falls ein konstantes freies Volumen für amorphe Polymere bei  $T_G$  angenommen wird, erhält man, z. B. für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität, folgende Gleichung:

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_G)} = \frac{-C_1(T-T_G)}{C_2+(T-T_G)} = \ln a_T \quad (3.45)$$

Durch die WLF-Gleichung wird die Veränderung des Verschiebungsfaktors  $a_T$  im Abstand zur Glasübergangstemperatur  $T_G$  beschrieben; sie gilt für amorphe Polymere unter bestimmten

Voraussetzungen.  $C_1$  und  $C_2$  sind universelle Konstanten.  $T_G$  ist die einzige Stoffgröße, die einen Einfluss auf die viskoelastischen Eigenschaften hat. Dabei bewirken jeweils gleiche Abstände von der Glasübergangstemperatur gleiches viskoelastisches Verhalten. Die bei verschiedenen Temperatur- und Frequenzbereichen erfassten viskoelastischen Eigenschaften lassen sich mit Hilfe der WLF-Gleichung transformieren. So lassen sich die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Eigenschaften durch Parallelverschieben zu einer Masterkurve zusammenfügen [44],[155].

## 4. Theoretische Grundlagen zur Tribologie und zur Benetzung von Elastomeren

Der Begriff „Tribologie“ wird gemäß DIN 50323 als Wissenschaft von Oberflächen, die in Relativbewegung aufeinander einwirken, definiert [156]. Dabei ist das gesamte Gebiet von Reibung, Verschleiß und Schmierung bzw. Lubrikation und Grenzflächen-Wechselwirkungen sowohl zwischen jeweils festen als auch zwischen festen und flüssigen oder gasförmigen Körpern mit eingeschlossen [156]. Als Reibung wird der Widerstand bezeichnet, der gegen die tangentielle relative Bewegung zweier Körper, die sich berühren, aufzubringen ist. Dadurch kommt es zum Verlust von mechanischer Energie, die zum größten Teil in thermische Energie umgewandelt wird. Reibung lässt sich in die Bereiche Haft- bzw. Gleitreibung und Rollreibung einteilen; dabei wird die zuletzt genannte hier nicht behandelt [50]. In diesem Kapitel sollen Grundlagen zu Physikalischen Mechanismen der Gummireibung, Verschleißmechanismen und alterungsbedingte Einflüsse von Elastomeren dargestellt werden. Des Weiteren werden Faktoren beschrieben, die zur Reduzierung von Reibung und Verschleiß führen. Dazu gehören die Rauheit der Reibpartner, die chemische Zusammensetzung von z. T. modifizierten Elastomeroberflächen und die Benetzung von Elastomeren mittels Lubrikanten. Dabei werden die Benetzungsphänomene und die dafür notwendigen Grundbegriffe und Größen zu deren Beschreibung, wie Ober- bzw. Grenzflächenspannung, unterschiedliche Arten von Kontaktwinkeln und die Kontaktwinkelhysterese von Elastomeren sowie deren Methoden zur Bestimmung, ausführlich beschrieben.

### 4.1 Physikalische Mechanismen zur Gummireibung

#### 4.1.1 Experimentelle Untersuchungen zur Gummireibung

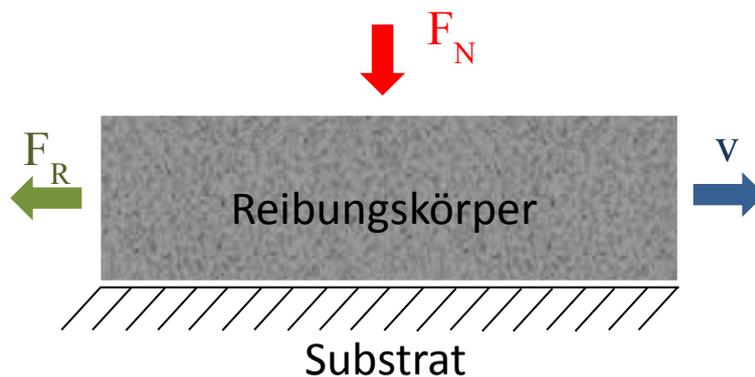
Die ersten grundlegenden Untersuchungen zur Reibung wurden von Leonardo da Vinci (1452-1519) durchgeführt [3]. Er formulierte um 1500 die ersten klassischen Reibgesetze [157]. Basierend auf seinen Untersuchungen wurden die folgenden Gesetzmäßigkeiten abgeleitet, die zu einem späteren Zeitpunkt von Guillaume Amontons (1663-1705) bestätigt wurden [158]:

- Die Reibkraft  $F_R$  ist proportional zur Normalkraft  $F_N$
- $F_R$  ist nicht abhängig von der nominellen Kontaktfläche  $A_0$  (s. Gl. 4.1)
- Man kann einen Reibkoeffizient  $\mu$  ( $=F_R/F_N$ ) angeben
- $\mu$  ist auf einen Reibwinkel zurückzuführen

1785 erkannte Charles Augustin de Coulomb im Rahmen seiner empirischen Untersuchungen als Erster, dass die Haftreibung größer als die Gleitreibung ist und bestätigte die von da Vinci aufgestellten Reibungsgesetze auch experimentell [159]. Heutzutage bezeichnet man deshalb die Gleitreibung als Coulomb'sche Reibung. Leonhard Euler führte den Reibkoeffizient ein. Der Reibkoeffizient  $\mu$  zwischen zwei Festkörpern ist folgendermaßen definiert (s. Gleichung 4.1) [160].

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (4.1)$$

Man erhält dadurch einen Zusammenhang zwischen der Reibkraft  $F_R$ , die parallel zur Kontaktfläche wirkt, und der Normalkraft  $F_N$ . Dabei betrachtet man einen Reibungskörper, der auf einem festen Substrat mit einer konstanten Geschwindigkeit  $v$  bewegt wird (s. Abb. 4.1). Falls die Kraft  $F$ , die für die Bewegung des Körpers notwendig ist, nicht ausreicht, wird der Vorgang als Haftreibung und  $F$  entsprechend als Haftreibungskraft bezeichnet. Analog dazu erfolgt die Benennung der Reibung bei Bewegung des Körpers als Gleitreibung bzw.  $F$  als Gleitreibungskraft.



**Abb. 4.1** Schematische Darstellung des Gleitprozesses, bei dem ein Reibungskörper auf einem Substrat bewegt wird

Für viele Anwendungen, bei der reine Festkörperreibung auftritt, sind die obigen Gesetze ausreichend. Für viskoelastische Materialien verlieren die klassischen Reibgesetze ihre Gültigkeit. Dies zeigt sich in einer deutlichen und häufig auftretenden nichtlinearen Abhängigkeit des Reibkoeffizienten von der Normalkraft, der Geschwindigkeit und der wahren Kontaktfläche [159]. Dabei wird die Gleitreibung ermittelt, indem das Elastomer über eine feste, raue Unterlage mit konstanter Geschwindigkeit bewegt wird. Die Haftreibung bestimmt man hingegen durch die Messung der maximalen Kraft, bei der keine Relativbewegung hervorgerufen wird. Dabei wird das Elastomer jeweils mit einer konstanten Kraft auf das Substrat gepresst. Verschiedene Ursachen sind für Reibkräfte verantwortlich [18]. Man unterscheidet gewöhnlich vier physikalische Mechanismen, die zur Gummireibung beitragen, so dass der Reibkoeffizient im Allgemeinen durch Gleichung 4.2 gegeben ist:

$$\mu = \mu_{Adh} + \mu_{Hyst} + \mu_K + \mu_V \quad (4.2)$$

$\mu_{Adh}$  bezeichnet dabei die Adhäsionskomponente. Sie kann auf die molekularen Wechselwirkungen zwischen Elastomer und Substrat zurückgeführt werden (s. Abb. 4.2); während des Gleitprozesses wird die Verteilung der sog. Kontaktpatches innerhalb der Kontaktfläche andauernd erneuert. Dies führt zu einer zyklischen Deformation und Bruch von molekularen Bindungen zwischen Polymerketten und Oberflächenasperitäten, was mit dissipativen Effekten verbunden ist. Unter trockenen Bedingungen dominiert die Adhäsionskomponente, die mittels Füllstoffen bzw. Beschichtungen (s. Kap. 4.4.1) oder Lubrikanten zwischen Elastomer und Substrat deutlich reduziert werden kann. Zu Lubrikanten zählen z. B. Tensidlösungen oder spezielle Schmierstoffe. Die Hysterese Komponente  $\mu_{Hyst}$  hat ihren Ursprung in der makroskopisch bedingten dynamischen Deformation des Elastomers hervorgerufen durch die Oberflächenrauheit (s. Abb. 4.2). Da Hysteresereibung eng mit dem viskoelastischen Spektrums verbunden ist, wird angenommen, dass diese von experimentellen Parametern wie Gleitreibung, Temperatur, Normalkraft, Rauheit und Elastomertyp beeinflusst wird. Das Niveau der Hysteresereibung wird folglich durch zunehmende Oberflächenrauheit gefördert. Zudem scheint es für die Griffigkeit von Reifen unter nassen Bedingungen ein entscheidender Faktor zu sein [161]. Als  $\mu_K$  bezeichnet man die Kohäsionskomponente, durch die Verschleißprozesse an der Grenzfläche von Elastomeren beschrieben werden. Dabei geht man davon aus, dass diese auftritt, wenn Substrate mit scharfkantigen Oberflächenunebenheiten, wie z. B. Korund-Oberflächen, verwendet werden.  $\mu_V$  ist die viskose Komponente. Die Anwesenheit von Lubrikanten an der Grenzfläche ergibt einen zusätzlichen Beitrag auf die resultierende Reibkraft, dessen Amplitude von der Viskosität der Flüssigkeit und der Art des Kontakts abhängt. Im Fall kurzer Kontaktzeiten, d. h. beispielsweise für hohe Gleitgeschwindigkeiten, erfordert das Viskositätsverhalten von Wasser hohe Scherkräfte, die an der Kontaktfläche wirken, so dass eine Filmdicke an der Grenzfläche fortbesteht und dadurch die Bildung von Kontaktkräften (elastohydrodynamische Kräfte) verringert wird [159].

Die experimentellen Bedingungen, bei denen das Vorliegen jeder Komponente aufrechterhalten wird, werden vielfach in der Literatur diskutiert [18, 153, 162]. Die Deformationskomponente spielt hauptsächlich auf rauen Oberflächen eine Rolle, auf denen die Größe der Asperitäten hinreichend groß ist um das Elastomer lokal zu verformen. Auf trockenen und glatten Oberflächen hingegen wird der Reibkoeffizient maßgeblich durch die Adhäsionskomponente bestimmt. Abrieb findet insbesondere auf rauen Oberflächen mit scharfkantigen Oberflächenunebenheiten, z. B. SiC-Papier, und unter experimentellen Bedingungen bei hoher Gleitgeschwindigkeit in Verbindung mit hoher Normalkraft statt.

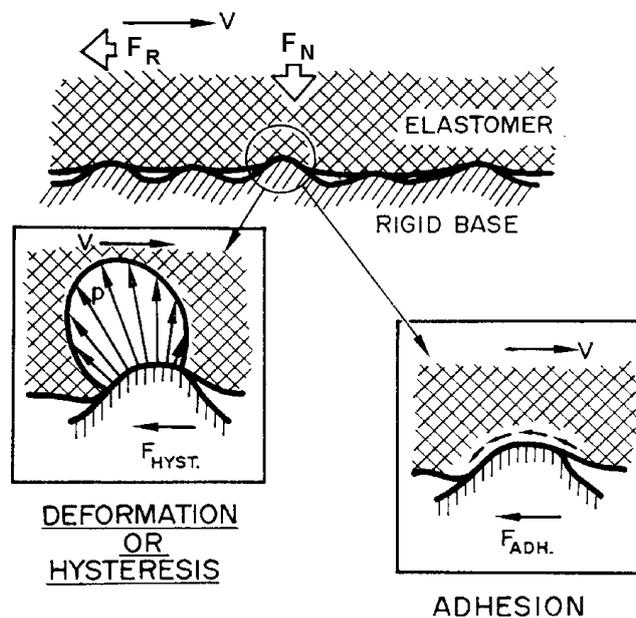
### 4.1.2 Aufteilung der Gesamtreibkraft in Adhäsions- und Hysterese-Komponente

Bei viskoelastischen Materialien stellt die Reibung im Gegensatz zur Festkörperreibung, bei der die Oberfläche des Reibungskörpers eine Rolle spielt, eine Volumeneigenschaft dar. Grosch konnte 1962 in seinen Arbeiten zeigen, dass zwischen der äußeren Reibung und der inneren Reibung im Gummi ein enger Zusammenhang besteht. So zeigt der Reibungskoeffizient z. B. die gleiche Abhängigkeit bezüglich der Temperatur wie der komplexe Elastizitätsmodul  $E$  des Elastomers [11].

Zu den beiden wichtigsten Beiträgen zur Reibung gehören die Adhäsion zwischen Reibungskörper bzw. Elastomer und Substrat bzw. Reibungsoberfläche sowie die Deformation des Reibungskörpers, die zur Hysteresereibkraft, auch Deformationsreibkraft genannt, beiträgt (s. Gleichung 4.3).

$$F_R = F_{Adh} + F_{Hyst} \quad (4.3)$$

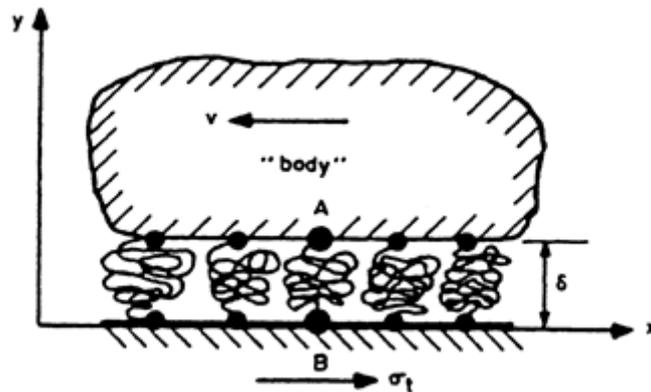
In Abb. 4.2 ist die Aufteilung der Gesamtreibkraft  $F_R$  in die Einzelbeiträge  $F_{Adh}$  und  $F_{Hyst}$  dargestellt.



**Abb. 4.2** Adhäsions- und Hysterese-Komponente von Reibkräften eines gleitenden Gummielementes, das über eine raue Oberfläche bewegt wird [18]

$F_{Adh}$  wird dabei auf einen stationären statistischen Prozess zurückgeführt, bei dem adhäsive Verbindungen zwischen dem Elastomer und dem festen Untergrund bzw. Substrat gebildet und wieder aufgebrochen werden (s. Abb. 4.3). Eine erhöhte Spannung impliziert dabei ein

Wiederaufbrechen der Verbindungen; dies wird durch thermische Effekte gefördert. Die wahre Kontaktfläche, die nicht von Lubrikanten bedeckt wird, nimmt für die Stärke der Adhäsionsreibung einen wichtigen Stellenwert ein.



**Abb. 4.3** Schematische Darstellung zur Adhäsionsreibung auf glatten Oberflächen; im Punkt A sind die verbundenen Ketten dauerhaft und im Punkt B zeitweise fixiert [163]

Der Hystereseanteil  $F_{Hyst}$  rührt aus der inneren Reibung des Elastomers. Bedingt durch die Rauheit des Substrats ist die Energiedissipation, die aufgrund der Deformationen des Elastomers stattfindet, als Ursache für die Hysterese anzusehen. Hervorgerufen werden die Deformationen durch in der Kontaktfläche auftretende Spannungen zwischen Elastomer und Substrat. Die durch die periodischen Deformationen entstehenden Wellen werden als Schallmach-Wellen bezeichnet. Bei Vorliegen einer bestimmten Anregungsfrequenz können die Schallmach-Wellen zu Reibungsinstabilitäten führen [159].

Dabei verursachen die Rauheitsspitzen der harten Substrat-Oberfläche oszillierende Kräfte auf der Elastomeroberfläche. Für die Relaxation wird eine bestimmte Zeit benötigt. Diese steht mit steigender Gleitgeschwindigkeit immer weniger zur Verfügung, d. h. es findet eine Ablösung des Elastomers hinter einer Erhebung von der Oberfläche statt und die Druckverteilung wird asymmetrisch (s. Abb. 4.4). Dabei ist dieser Anteil davon abhängig, welche Frequenzen und Amplituden durch das Substrat angeregt wurden. Wichtig hierbei sind die Eindringtiefe und die elastischen Kontaktbedingungen. Falls die Gleitgeschwindigkeit erhöht wird, so erhöht sich der elastische Modul wegen der höheren angeregten Frequenzen; demzufolge sinken die Eindringtiefe und die wahre Kontaktfläche [159].



**Abb. 4.4** Schematische Darstellung zur Hysteresereibung auf rauhen Oberflächen bei niedrigen und hohen Geschwindigkeiten [164]

Der adhäsive Anteil spielt vor allem bei der Reibung auf sauberen und sehr glatten Oberflächen, wie z. B. Glas, eine Rolle. Er übt hingegen auf rauhen Oberflächen einen relativ geringen Einfluss auf die Reibung aus [165, 166]. Beim Gleiten des Elastomerkörpers über nasse Substrat-Oberflächen ist der Adhäsionsterm zu vernachlässigen. Der Hystereseterm ist temperatur- und frequenzabhängig. Beide Effekte ziehen eine Energiedissipation im Elastomer nach sich und werden folglich durch die mechanischen Moduln, hauptsächlich aber durch den Verlustmodul in Abhängigkeit von charakteristischen Frequenzbereichen, bestimmt. Darüber hinaus können weitere Beiträge zur Reibkraft entstehen. Dazu gehören Energieverluste, die durch Abrieb entstehen und die aufgrund der Viskosität der Zwischenschicht in Erscheinung treten.

## 4.2 Abrieb und Verschleiß von Elastomerkompositen

Als Verschleiß wird allgemein der fortschreitende Materialverlust einer Körperoberfläche bezeichnet [167]. Die Ursache liegt dafür in der Kontakt- und Relativbewegung eines Gegenkörpers bzw. Substrats. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Stahl, Glas und Blech als Modell-Substrate verwendet. Der Abrieb ist allgemein als Gewichts- und Volumenverlust einer Probe definiert und wird bei Elastomeren nach DIN ISO 4649 bestimmt [168]. Die Probe wird hierbei bei einer festgelegten Anpresskraft über eine definierte Weglänge auf einer abrasiven Oberfläche, die eine bestimmte Angriffsschärfe besitzt, geführt. Die Bewegung erfolgt über Translation oder Rotation oder in Kombination miteinander. Der Gewichts- oder Volumenverlust der Probe wird hierbei ermittelt und der Abrieb wird im Verhältnis zu einer Referenzprobe, einem Standard, bestimmt [44]. Als Folge des Abriebs und Verschleißes von Elastomeren können Gebrauchsgegenstände häufig nicht mehr oder nur eingeschränkt verwendet werden [30].

Es ist daher bei technischen Anwendungen das Ziel Energieverluste sehr klein zu halten und die Reibung zu minimieren. Oft schreitet der Verschleiß nur sehr langsam voran, so dass der Schaden von Bauteilen erst spät entdeckt wird; demzufolge ist eine gründlichere Inspektion

notwendig [169]. Am Beispiel der USA wird deutlich, dass angerichtete Schäden durch Verschleiß auf 6 % des Bruttonutzenprodukts beziffert werden können. Demgegenüber werden nur 0,02 % der Forschungsgelder für die Untersuchung von Verschleißphänomenen aufgewendet [169].

Der Verschleiß von Elastomeren wird zum Einen vom Elastomertyp und der Rezeptur, d. h. den Füllstoffen, zum Anderen von der Art der Beanspruchung beeinflusst. Des Weiteren bestimmen die  $T_G$  und die Hysterese bzw. die viskoelastischen Eigenschaften das Verschleißverhalten. Dabei sind Elastomere mit niedrigerer  $T_G$  und geringer Hysterese gegenüber Verschleiß weniger empfindlich. Zu den wesentlichen Faktoren seiner Beeinflussung gehören der Füllstofftyp, die Additive und die Art der Vernetzung. Mittels aktiver Füllstoffe lässt sich der Abrieb reduzieren, wohingegen inaktive Füllstoffe das Gegenteil implizieren. Das Optimum des Abriebwiderstandes für eine CTAB-Oberfläche liegt bei Rußen im Bereich von 130 bis 150  $m^2/g$ . Bei höheren spezifischen Oberflächen nimmt der Abriebwiderstand wieder ab, da aufgrund der schlechten Dispergierung von Füllstoffen eine Zunahme von Fehlstellen zu verzeichnen ist. Mit steigender Rußmenge erhöht sich der Abriebwiderstand in Abhängigkeit von Oberfläche und Struktur bis zu einem Maximum. Darüber hinaus sind die Art der Elastomer-Beanspruchung, die Beschaffenheit der Elastomeroberfläche sowie die Temperatur wichtige Größen, die einen Einfluss ausüben. Beispiele für unterschiedliche Arten von Verschleiß sind z. B. der Aufprall von kantigen Substanzen, wie z. B. Granulaten oder Schotter, auf Fördergurte oder die dynamische Belastung, die beim Reifen zu finden ist. Im ersten Fall werden üblicherweise ungefüllte und hoch elastische Elastomere verwendet, die einen hohen Weiterreißwiderstand aufweisen; im zweiten Fall werden Elastomere eingesetzt, die aktive Füllstoffe enthalten. In den meisten Fällen lösen sich Gummipartikel ab, d. h. es findet ein Bruch der Ketten statt. Eine wesentliche Rolle kommt hier der Literatur zu.

Man unterscheidet im Hinblick auf den Verschleiß von Elastomeren die folgenden Grenzfälle [44], dazu gehören:

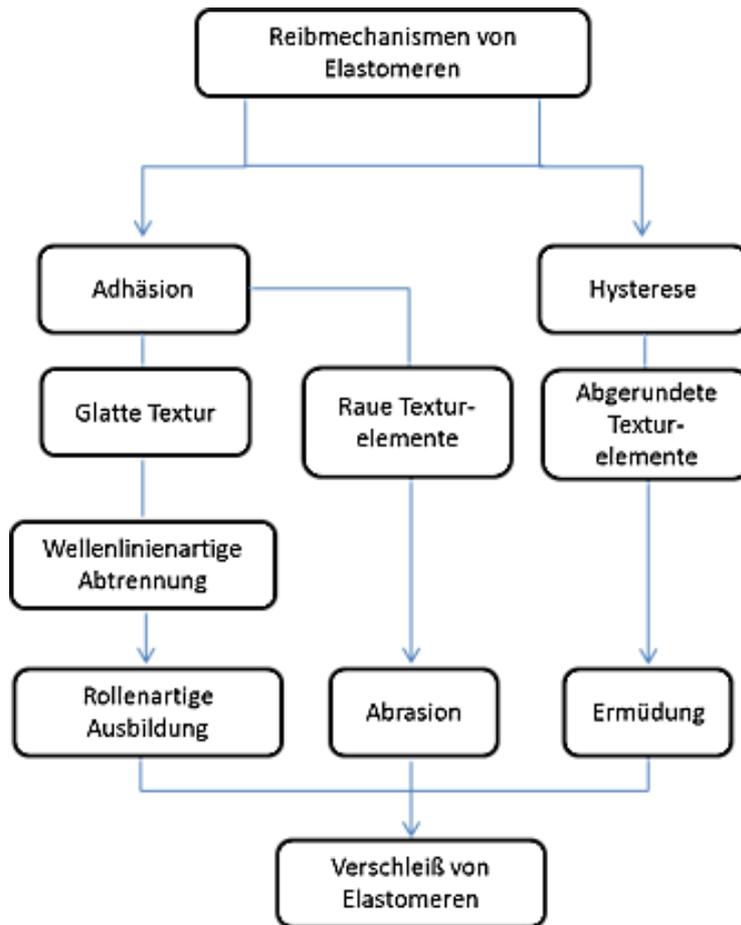
- **Abrasiver Verschleiß**
- **Adhäsiiver Verschleiß**
- **Oberflächenermüdung**

Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass jede Verschleißart ihren eigenen Gesetzen unterliegt. In der Regel beeinflusst das Auftreten einer bestimmten Verschleißart jede andere, d. h. die Verschleißarten lassen sich -bedingt durch Superposition bekannter Einzelverschleißmechanismen -nicht immer eindeutig voneinander trennen (vgl. DIN 50320, [156]). Dadurch sind Vorhersagen zum Gesamtverschleißverhalten sowie zur Bestimmung des Abriebs sehr komplex. Im Folgenden werden die Verschleißmechanismen näher erläutert. Man

unterscheidet drei Arten von Verschleiß bei Elastomeren auf harten Substraten. Während des Gleitvorgangs einer Elastomerprobe auf einer rauen Oberfläche findet **abrasiver Verschleiß** statt. Hierbei werden die Rauheitsspitzen der härteren Oberfläche in die weichere Oberfläche gedrückt und hinterlassen Furchungen und Kerben in der Oberfläche sowie Verschleißpartikel als abgetragenes Material [169]. Des Weiteren kann es zur **Oberflächenermüdung** kommen, die entsteht, wenn das Elastomer gegen abgestumpfte Oberflächen bewegt wird. In den oberen Schichten des Elastomers können zyklische Belastungen zum Versagen des Materials führen, wenn das Elastomer über harte Oberflächenrauheiten gleitet. Bei einer bestimmten Anzahl von überfahrenen Asperitäten löst sich das ermüdete Material in der Oberfläche des Elastomerkörpers und es findet ein Abtrag des Materials statt [170].

Wenn ein hochelastisches Elastomer gegen eine glatte Oberfläche bewegt wird, entstehen rollenartige Ausbildungen. Dabei kommt es aufgrund von hohen Normalkräften zur Entstehung von adhäsiven Verbindungen (Van-der-Waals-Kräfte) zwischen den Oberflächenrauheiten der Reibpartner, die in Kontakt stehen. Beim Aneinander gleiten müssen die adhäsiven Verbindungen getrennt werden. Hierbei besteht die Möglichkeit, dass keine glatte Trennung zwischen den Oberflächen auftritt und ein Teil des weicheren Materials herausgerissen wird. Das abgetrennte Material wird dabei als Verschleißpartikel und der Prozess als **adhäsiver Verschleiß** bezeichnet [169].

Bei dieser Art von Verschleiß wird bedingt durch die hohe Reibkraft eine Projektion auf der Gummioberfläche abgeschert, die Teile des Elastomers in Gleitrichtung zieht und rollt. Dabei kann ein kritischer Wert der Schubspannung für jedes Elastomer definiert werden, so dass für höhere Schubspannungen als die kritische Schubspannung Rollbildungen entstehen und im umgekehrten Fall Ermüdungserscheinungen zu verzeichnen sind. Demzufolge gehört der Reibkoeffizient zu den wichtigsten Eigenschaften, mit dessen Hilfe Abrieb und Verschleiß charakterisiert werden kann [159]. In Abb. 4.5 sind die Verschleißmechanismen von Elastomeren schematisch dargestellt.



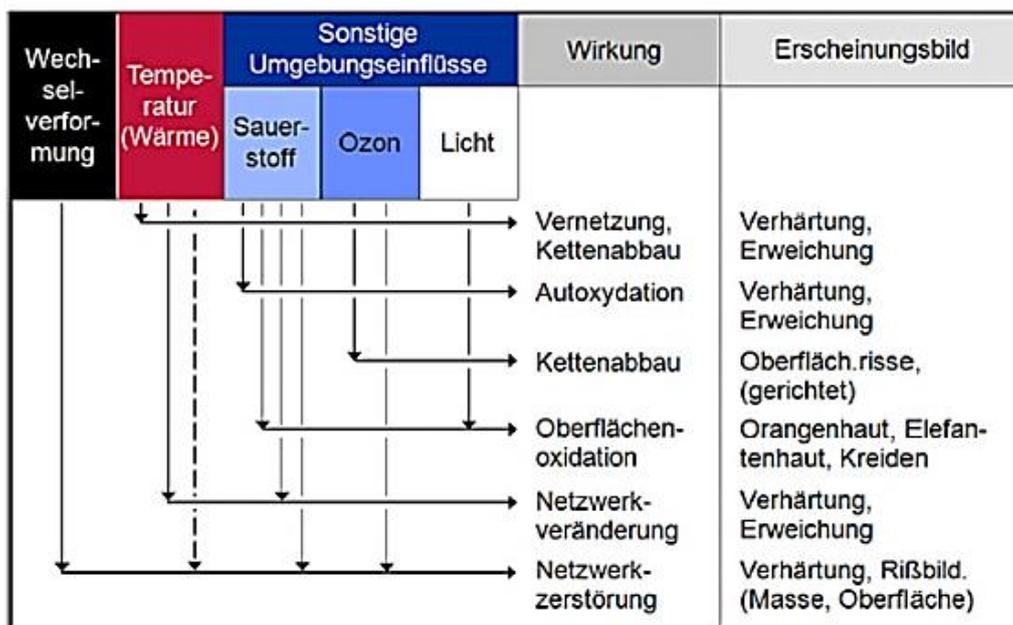
**Abb. 4.5** Schematische Darstellung von Reibung und Verschleißmechanismen, die bei Elastomeren auftreten können, nach [18], [171]

In der Praxis bedeutet dies, dass eine Kombination von allen drei Formen von Verschleiß auftritt und es folglich sehr schwierig ist die einzelnen Beiträge der Mechanismen zu trennen [159]. Falls Gummi ohne Vorzugsrichtung abgerieben wird, können sehr oft parallel angeordnete Furchen im rechten Winkel zur Bewegungsrichtung auf der Oberfläche von Proben beobachtet werden. Diese werden als Abriebsbilder bezeichnet [172].

### 4.3 Einfluss der Alterung auf die Reibeigenschaften von Elastomeren

Als Alterung wird die chemisch und physikalisch hervorgerufene irreversible Veränderung der gesamten Elastomer-Eigenschaften bezeichnet. Hierbei hängt die Lebenserwartung der Elastomerbauteile von der Geschwindigkeit ab, mit der solche Änderungen einhergehen. Man unterscheidet bei Alterungsvorgängen grundsätzlich Prozesse, die im Inneren des Materials (engl. bulk); ablaufen von denen, die sich an der Oberfläche des Materials abspielen. Zum ersten Fall zählen Vorgänge, wie z. B. Ermüdung durch Wechselverformung, Umvernetzung

oder Alterung durch Sauerstoff und Hydrolyse; zum Zweiten Fall gehören der Angriff von Oberflächen durch kurzwelliges Licht und Sauerstoff bzw. Ozon oder eine Schädigung, die beispielsweise von Mikroorganismen hervorgerufen wird. Kautschuke mit Doppelbindungen in der Hauptkette sind sehr anfällig für Oxidationsreaktionen. Dabei geht man von der Annahme aus, dass die Oxidation von Elastomeren nach dem Mechanismus für die Oxidation von Olefinen abläuft [44]. Sowohl im bulk als auch an der Oberfläche können Elastomere und Elastomer-Netzwerke abgebaut werden. Um die Alterung zu verhindern, werden Alterungsschutzmittel eingesetzt (s. Kap. 3.3). Dies ist notwendig, damit die in Abb. 4.6 dargestellten Auswirkungen mit den entsprechenden Schadensbildern vermieden werden. Die bei der künstlichen Alterung unter zeittraffenden Bedingungen ablaufenden Prozesse, wie z. B. Temperaturerhöhung, UV-Belichtung sowie höhere Sauerstoff- und Ozonkonzentration, verändern den Mechanismus der Alterung kaum. Durch die Alterung werden Veränderungen wie Verhärtung, Elefantenhautbildung oder Ozonrisse impliziert. Damit ändern sich neben der Oberflächenzusammensetzung die Rauheit der Elastomeroberfläche und die mechanischen Eigenschaften. Dies hat Auswirkungen auf den Reibkoeffizienten (s. Kap. 4.4.1 und 4.4.2) [44], [50].



**Abb. 4.6** Alterungsbedingte Ursachen, Wirkungen und Erscheinungsbilder von Elastomeren [50]

#### 4.4 Einflussfaktoren zur Reduzierung von Reibung und Verschleiß

Beim technischen Einsatz von Bauteilen aus Elastomeren haben Reibung und Verschleiß einen entscheidenden Einfluss auf die Funktion von Materialien, ihre mechanischen Eigenschaften und Lebensdauer [30]. Im Hinblick auf sich verknappende Ressourcen sowie aus Gründen der Kostenreduktion ist es deshalb das Ziel, Reibung und Verschleiß zu minimieren und damit die Lebensdauer und den Wirkungsgrad der Systeme zu erhöhen. Der

hierbei auftretende Stick-Slip stellt eine spezielle Form von instabiler Reibung dar und wird als zyklischer Wechsel zwischen Haften, Verspannen, Trennen und Gleiten beschrieben (vgl. auch Kap. 6.4), [173]. Er führt z. B. bei Dichtungen im Automobilbereich, insbesondere bei Scheibenwischern und Verkleidungsteilen zu unangenehmen Störgeräuschen, Verschleiß und Energieverlust. Zu den typischen Erscheinungen zählen das Quietschen von Bremsen und Gummisohlen, Ruckeln von Kupplungen, Rattern und Quitschen von Scheibenwischern am Auto und Quietschen von Autoscheiben beim Öffnen oder Schließen. Unerwünschte Folgen von Stick-Slip wie Geometrieänderungen, Verschleißteilchen, Wärme, Schwingungen oder Geräusche führen zu fortschreitender Verschlechterung der Systemeigenschaften und früher oder später zum Verlust der Funktionsfähigkeit des entsprechenden Bauteils. Energieverlust tritt beim Auf- und Abbau von Schwingungsfeldern aufgrund der elastischen Kontaktdeformation auf. Ebenso wird bei plastischer Kontaktdeformation kontinuierlich Energie durch Dämpfung und Streuung von akustischen Wellen an Versetzungen dissipiert [16].

Der Auslöser des Stick-Slip kann zum einen auf nano- oder mikroskopischer Ebene gesucht werden, wenn man das Verhalten der Moleküle oder der Grenzschichten in der Kontaktzone betrachtet. Zum anderen kann die Ursache des Ruckgleitens aber auch auf makroskopischer Ebene liegen, indem die Systemeigenschaften wie Elastizität, bewegte Massen oder Fremdstoffe in der Reibgrenzzone zum Tragen kommen [16].

Reibung lässt sich zum einen durch eine geeignete Wahl der Mikrorauheit und Oberflächenchemie, z. B. durch Modifizierung von Elastomeroberflächen mittels Gasphasenfluorierung [174, 175], Plasmabehandlung [175, 176], RFN (reduced friction by Nano-Technology) und Gleitlackbeschichtung [174, 175],[177] Partikelbildung an der Oberfläche [178] und weiterhin durch Benetzung, beispielsweise mittels Tensidlösungen bzw. Lubrikanten [12, 179] oder mittels Graphen gefüllten Elastomeren reduzieren [86, 88, 180, 181]. Der Einsatz von Graphenen zur Reibungsreduzierung wird derzeit in der Literatur intensiv diskutiert. Beim Einsatz von flüssigen Schmierstoffen kann man bei zwei Oberflächen, die aufeinander gleiten, zwischen Festkörperreibung, Grenzschichtreibung, Mischreibung und Flüssigkeitsreibung unterscheiden [159]. Die Einteilung hängt von der Geometrie und Rauheit der Oberflächen, der Viskosität der Schmiermediums und der Relativgeschwindigkeit ab. Bei der Flüssigkeitsreibung separiert im Gegensatz zur Festkörperreibung ein flüssiges Medium die Reibpartner voneinander, so dass kein unmittelbarer Kontakt mehr zwischen beiden besteht. Als Mischreibung bezeichnet man das gleichzeitige Vorliegen von Festkörper- und Flüssigkeitsreibung. Grenzschichtreibung findet zwischen festen Grenzschichten statt, die gegenüber der Oberfläche des Materials bzw. Elastomers beispielsweise durch Modifizierung veränderte Eigenschaften aufweisen. Wenn es sich dabei um einen Schmierstofffilm handelt, so nennt man das Phänomen Grenzreibung [16]. In Abb. 4.7 sind die Einflussfaktoren für ein tribologisches System, das sich aus

Dichtung, Gegenlauffläche und Schmierstoff zusammensetzt, dargestellt. Beispielsweise neigen Dichtungen aus Elastomeren und thermoplastischen Werkstoffen, insbesondere, wenn niedrigviskose Medien als Lubrikanten eingesetzt werden, bei höheren Belastungen von Druck und Temperatur oder nach Stillstandzeiten zum Stick-Slip-Verhalten [182].



**Abb. 4.7** Einflussfaktoren für ein tribologisches System, das aus Dichtung, Gegenlauffläche und Schmierstoff besteht [182]

#### 4.4.1 Chemische Zusammensetzung

Die Reibung von Elastomeren kann auf verschiedene Art und Weise chemisch beeinflusst werden. Eine Möglichkeit stellt den Einsatz von **reibungsarmen Füllstoffen** dar. Durch seine geeignete Wahl ist es möglich den Reibwert des hergestellten Elastomers deutlich zu verringern. Mindestens zwei Anteile von Gleichung 4.2,  $\mu_{Adh}$  und  $\mu_{Hys}$ , werden unmittelbar durch den chemischen Aufbau des Elastomers beeinflusst. So gibt es in der Literatur zahlreiche Beispiele, anhand der gezeigt werden konnte, dass man eine Reduzierung von Reibung durch den Einsatz von Graphenen [86, 88, 180, 181] oder die Verwendung von Polytetrafluoroethylen (PTFE) als Füllstoff in verschiedenen Elastomeren [9, 10, 183] erreichen kann. An dieser Stelle soll nicht weiter auf die vielen Möglichkeiten der Variation von Elastormischungen zur Reibungsreduktion eingegangen werden. Hierbei wird ausdrücklich auf die Literatur verwiesen, in der zahlreiche Beispiele genannt werden [72, 184-186]. Viele Firmen haben ihre individuelle Rezepturen um bestimmte Eigenschaftsprofile zu erhalten. Beispielsweise ist es für viele Hersteller von Klappenventilen sehr wichtig, dass in der hergestellten Mischung kein Silikon enthalten ist. Die **Oberflächenbehandlung von Elastomeren** stellt eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung der Reibung dar. In der Literatur werden verschiedene Methoden genannt, dazu gehören z. B. die Bestrahlung der Elastomeroberfläche mit energiereicher Strahlung, Elektronenstrahlung [187], Halogenierung [188] bzw. Gasphasenfluorierung [174, 175] oder auch Plasmapolymerisation [189]. Eine weitere Möglichkeit stellt die Beschichtung mit Gleitlacken dar [174, 175]. In Abhängigkeit

von der gewählten Methode können die Reibungswerte gegenüber dem jeweiligen Reibpartner entsprechend verringert werden.

#### **4.4.2 Rauheit**

Zwischen Elastomerwerkstoffen und rauen, starren Oberflächen lassen sich die Haft- und Reibungseigenschaften auf zwei grundlegende Mechanismen zurückführen (s. Kap. 4.1.2). Dabei handelt es sich einerseits um Adhäsions- und andererseits um Hysteresereibung [7, 12, 18].

Die Adhäsionsreibung wird durch Scherkräfte in der Grenzfläche zwischen den Reibpartnern bestimmt, die durch anziehende Wechselwirkungen auf molekularer Ebene verursacht werden [23]. Sie ändert sich proportional zur wahren Kontaktfläche und nimmt mit zunehmender Rauheit sukzessive ab [5]. Während der Adhäsionsmechanismus auf glatten und trockenen Flächen dominiert, wird auf rauen und nassen Oberflächen die Hysteresereibung zusehends wichtiger [5, 7, 12], die aus den viskoelastischen, inneren Reibungsverlusten bei der Deformation der relativ weichen Materialien resultiert.

Die Reibungskoeffizienten verschiedener Oberflächen sind gleich, falls das Verhältnis der Höhe zur Anzahl der Oberflächenrauheiten identisch ist. Die Masterkurven einer NBR-Mischung für die Reibung auf Korund und Glas weisen ein ähnliches Maximum auf [179]. Jedoch ist die Stelle, an der sich das Maximum befindet, unterschiedlich. Dies rührt aus der Tatsache, dass das Elastomer auf sehr glatten Oberflächen, wie z.B. auf poliertem Glas, eine große und ebene wahre Kontaktfläche aufweist und die Reibung demzufolge hauptsächlich auf Adhäsionskräfte zurückzuführen ist. Der Hystereseanteil ist hingegen entscheidend für raue Oberflächen; das Maximum zeigt sich erst bei höherer Gleitgeschwindigkeit. Je rauer die Oberfläche ist, desto höher sind die Geschwindigkeiten, bei denen sich das Maximum einstellt [179]. Wie oben beschrieben entsteht die Reibung eines Elastomers durch Energiedissipation. Wird nun eine raue Elastomeroberfläche über eine ideal glatte Oberfläche bewegt, so kann keine Energie verloren gehen und der Vorgang ist insgesamt reibungsfrei. Im Folgenden soll der Einfluss der Rauheit in der Elastomerreibung kurz erläutert werden.

Die durch klassische Reibversuche von Grosch [17] gewonnenen Erkenntnisse untermauern den Zusammenhang zwischen dem Reibwert und den viskoelastischen Eigenschaften von Gummi. Gezeigt werden konnte ferner die Gültigkeit eines für amorphe Polymere geltenden Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips (s. Kap. 3.6.3) auch für aus den Messungen resultierenden Reibbeiwerten [166]. Grosch konnte zeigen, dass für die zusammengeführten Reibmasterkurven als Funktion der Gleitgeschwindigkeit in allen Fällen ein breites Maximum resultierte, wie es analog auch für den Verlustmodul als Funktion der Frequenz gefunden wird. Die Lage beider Maxima ließ sich für unterschiedliche Kautschuke korrelieren und

definierte eine Längenskala, die mit der charakteristischen Rauheitsskala des Reibpartners übereinstimmte. Für die Reibung auf glatten Glasflächen ergab sich eine charakteristische Längenskala von einigen Nanometern, die von Schallamach [190] und Chernyak und Leonov [163] mit einer typischen Sprungdistanz von Polymerketten identifiziert wurde, die mit einem molekularen Haft-Gleit-Mechanismus als Ursache für die Reibung zusammenhängt.

Neuere Modelle zur Adhäsions- und Hysteresereibung von Elastomeren [166, 191], die auch die mikroskopischen Längenskalen unter Anwendung fraktaler Konzepte [192] berücksichtigen, legen nahe, dass die Reibung auf glatten Glasoberflächen ebenfalls durch die innere Reibung des Gummis bestimmt wird. Dies basiert auf der Tatsache, dass selbst glatte Glasoberflächen auf nanoskopischer Längenskala rau sind [23]. Auf der Basis von Skalierungsannahmen lässt sich zeigen, dass, bei hinreichend kleinen Werten für die fraktale Dimension, beim Kontakt zwischen Elastomeren und rauen Oberflächen auf kleinen Längenskalen eine vollständige Benetzung der Kavitäten des Elastomers stattfindet, so dass das Elastomer gezwungen wird, bei Gleitbewegungen dem Profil der Oberfläche exakt zu folgen [191, 193]. Dieser Effekt, der als sog. „adhäsionsinduzierte Hysteresereibung“ bezeichnet werden kann, erlaubt eine Interpretation der oben beschriebenen Reibversuche von Grosch auf glatten Glasflächen, die einen engen Zusammenhang zwischen Viskoelastizität und Reibung auch in diesem Fall belegen.

Fraktale Geometrie stellt ein in vielen verschiedenen Bereichen wiederkehrendes Merkmal technischer und physikalischer Phänomene dar. Sie ermöglicht die qualitative Beschreibung ungeordneter Strukturen. Unterschiedliche Autoren [191, 192, 194, 195] haben bereits die Anwendbarkeit fraktaler Konzepte zur Beschreibung des Rauigkeitsspektrums von Straßen und anderen Oberflächen untersucht. Zum einen konnte die fraktale Natur einer großen Menge von Oberflächen nachgewiesen werden [23, 192, 194], zum anderen wurden explizit Korrelationen zwischen fraktalen Deskriptoren verschiedener Straßen und dem Traktionsverhalten von Reifen unter ABS-Bremsbedingungen aufgezeigt [191].

Das klassische Modell von Hertz [196] dient als geeignetes Modell, wenn es um die Beschreibung des dynamischen Kontaktes zwischen Elastomeren und rauen Oberflächen geht. Eine Verallgemeinerung, die die Modellierung realer Oberflächen ermöglicht, geht auf Greenwood [197] und andere Autoren zurück [198, 199]. Die Oberfläche wird hier durch makroskopische Kugeln mit festem Radius approximiert, die statistisch um eine mittlere Ebene verteilt sind. Diese Theorie lässt sich für den Kontakt harter elastischer Festkörper, wie z. B. Stahlplatten, sinnvoll anwenden und bildet eine wichtige Grundlage für tribologische Betrachtungen [23, 194, 198]. Die Verallgemeinerung dieses Ansatzes auf multiskalige, selbstaffine Oberflächen ist kompliziert. In der Literatur diskutiert man verschiedene Ansätze, die auf statistisch gemittelte Parameter, wie z. B. die mittlere Krümmung der Asperitäten, zurückgreifen [194, 198, 199]. Es erscheint allerdings fraglich, ob die

Unabhängigkeit der Wirkung benachbarter Asperitäten auf das Elastomer bei diesen Modellen gewährleistet ist.

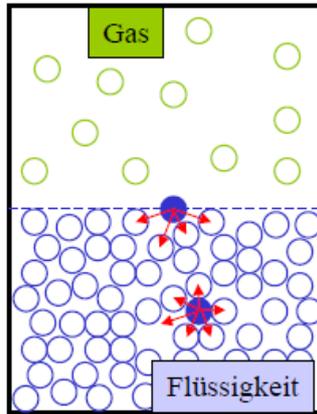
### **4.4.3 Grenzflächenspannung und Benetzung**

Bei vielen technischen Prozessen spielen Oberflächen- und Grenzflächenphänomene eine sehr wichtige Rolle, hierzu zählen beispielsweise Kleb- und Lackierungsvorgänge, das Bedrucken von Oberflächen, Reibungs- und Verschleißverhalten. Insbesondere bei der Untersuchung von Prozessen, bei denen Reibung durch Lubrikation, z. B. durch Verwendung von Tensidlösungen, Ölen oder Bildung von Schmierschichten reduziert wird, zeigt sich die Bedeutung von Oberflächenspannungen. In dem vorliegenden Kapitel werden zunächst thermodynamische Grundlagen zur Grenzflächenspannung und Benetzung vorgestellt. Darauf aufbauend werden unterschiedliche Kontaktwinkel, die auf ideal glatten und chemisch heterogenen und/oder rauen Oberflächen existieren, erläutert. Weiterhin werden Faktoren beschrieben, die die Kontaktwinkelhysterese als Maß für die Rauheit einer Oberfläche beeinflussen. Die Methoden zur Messung von Kontaktwinkeln und zur Berechnung von Oberflächenenergien werden in Kap. 4.5.1 und 4.5.2 näher beschrieben.

#### **4.4.3.1 Thermodynamik von Grenzflächen**

Von Oberflächenspannungen werden die Adhäsion bzw. adhäsive Haftung, die Benetzung und folglich der sog. Spreitungsdruck maßgeblich bestimmt. Der Begriff "Oberfläche" bezeichnet eine sichtbare Fläche eines flüssigen Mediums bzw. Festkörpers, die an ein gasförmiges Medium grenzt. Dagegen versteht man unter dem Terminus "Grenzfläche" eine Fläche, die zwischen zwei festen oder flüssigen bzw. festen gegen flüssige Phasen vorzufinden ist. In Kontakt mit zwei Medien verschwinden diese zuvor frei liegenden Oberflächen und eine Grenzfläche entsteht. Der Einfluss bzw. die Größe der nun auftretenden Wirkung wird mit der Grenzflächenspannung gekennzeichnet, die nicht direkt aus der Messung von Kontaktwinkeln zugänglich ist (s. Kap. 4.5.1 und 4.5.2). Falls keine äußeren Kräfte vorliegen, stehen flüssige und gasförmige Medien, da sie als isotrope fluide Medien betrachtet werden können, unter einem gleichförmigen Druck [200]. Dieser basiert auf der Bewegung der Moleküle bzw. dem kinetischen Druck und darüber hinaus auf der Kohäsion, die auf die attraktiven zwischenmolekularen Wechselwirkungen, den Kohäsionsdruck, zurückzuführen sind. Sowohl der kinetische Druck ( $p_{kin}$ ) als auch der Kohäsionsdruck ( $p_{koh}$ ) hängen von der Teilchenanzahldichte  $N/V$  und von molaren Stoffmengenendichte  $c = n/V$  im Medium ab. Für den kinetischen Druck in Gasen und Flüssigkeiten gilt das ideale Gasgesetz  $p_{kin} = cRT$  ( $R$ : Gaskonstante;  $T$ : Temperatur). Daher ist  $p_{kin}$  in flüssigen Medien deutlich größer als in gasförmigen Medien. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der kinetische Druck in Flüssigkeiten zum größten Teil durch den Kohäsionsdruck kompensiert wird. Als Folge davon ist der resultierende Druck im Innern der beiden Phasen im Gleichgewicht einer

Flüssigkeit mit ihrem Dampf gleich groß. Abb. 4.8 stellt die Wechselwirkung zwischen einzelnen Molekülen in der Oberflächenschicht schematisch dar. Im Inneren der Flüssigkeit kompensieren sich die zwischenmolekularen Kräfte vektoriell; in der Oberflächenschicht hingegen sind die Moleküle an der Oberfläche nach außen hin nicht von Nachbarn umgeben. Diese werden in das Innere der Flüssigkeit hineingezogen. Somit ist die Verkleinerung der Oberfläche mit einem Gewinn an Energie verbunden, falls ein Eintritt von Molekülen von der Oberfläche in die Volumenphase erfolgt.



**Abb. 4.8** Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Festkörpern in vektorieller Form, nach [201]

Wenn eine kondensierte Phase eine Grenzfläche ausbildet, so muss man deren physikalische Eigenschaften in die Deskription des energetischen Verhaltens mit berücksichtigen [201]. Die Änderung der freien Enthalpie  $G$  ist von der Temperatur  $T$ , dem äußeren Druck  $p$  und der Ober- bzw. Grenzfläche  $A$  abhängig:

$$G = f(T, p, A) \quad (4.4)$$

Man erhält für das totale Differential der freien Enthalpie folglich :

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{p,A} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_{T,A} dp + \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{p,T} dA \quad (4.5)$$

Unter isothermen und isobaren Bedingungen reduziert sich Gleichung 4.5 zu:

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta A}\right)_{p,T} dA \quad (4.6)$$

Die partielle Ableitung wird hierbei als differentielle Änderung der freien Enthalpie der kondensierten Phase nach der Ober- bzw. Grenzfläche unter diesen Bedingungen definiert:

$$\gamma = \left(\frac{\delta G_0}{\delta A}\right)_{p,T} dA \rightarrow dG_0 = \gamma dA \quad (4.7)$$

Als  $\gamma$  wird die Ober- bzw. Grenzflächenspannung und mit  $dG_0$  die differentielle Änderung der freien Oberflächen- oder Grenzflächenenthalpie bezeichnet. Man kann die Grenzflächenspannung als reversible Arbeit betrachten, die unter isothermen und isobaren Bedingungen benötigt wird um die Grenzfläche um eine Einheit bzw. einen  $\text{cm}^2$  zu vergrößern. Für die Einheit ergibt sich:  $[\gamma] = \frac{J}{\text{m}^2} = \frac{N}{m}$ .

Für Flüssigkeiten wird die Angabe  $\text{N/m}$  verwendet, wohingegen man für Festkörper bzw. Polymere  $\text{J/m}^2$  angibt. Die Größenordnung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten liegt im Bereich zwischen 10 und 100  $\text{mN/m}$  [202]. Bei Festkörpern spricht man von Oberflächenenergie, die für unbehandelte Polymere Werte von ca. 16  $\text{J/m}^2$  (PTFE) bis hin zu ca. 41  $\text{J/m}^2$  im Fall von Nylon 66 aufweisen. Durch chemische Modifizierung können höhere Werte erreicht werden. Für hochenergetische Oberflächen wie Metalle ergeben sich Werte im Bereich von 100 bis 5000  $\text{J/m}^2$  [202]. Die Oberflächenspannung ist temperaturabhängig. Gegen Luft ist eine Abnahme mit steigender Temperatur zu verzeichnen. Am Gefrierpunkt weist sie den höchsten Wert auf. Gleichung 4.7 erklärt, warum Flüssigkeitstropfen eine Kugelgestalt annehmen.

#### 4.4.3.2 Kontaktwinkel idealer und realer Oberflächen

Im Jahr 1805 konnte Young zeigen, dass die Kontur eines Flüssigkeitstropfens auf einem idealen Festkörper, wenn man seine rheologischen Eigenschaften vernachlässigt, nur durch die Schwerkraft und die Grenzflächenspannung bestimmt wird [203]. Er verwendete dazu die Methode des liegenden Tropfens, die in Kap. 4.5.1 erläutert wird. Tritt der Tropfen in Wechselwirkung mit einem Festkörper, so bestimmt seine Oberflächenenergie den Kontaktwinkel des Tropfens. Bei Vorliegen einer fluiden Phase in Form eines Tropfens, existiert zwischen Tropfeninnerem und der Gasphase eine Druckdifferenz, die mittels Young-Laplace-Gleichung quantifizierbar ist. Im Hinblick auf ihre Herleitung wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [204]. Die Young'sche Gleichung lautet:

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (4.8)$$

Dabei bedeuten bezeichnen die Buchstaben  $s$ ,  $l$  und  $v$  die Phasen des Festkörpers, der Flüssigkeit und der Gasphase. Zur Herleitung dieser Beziehung wird z. B. eine makroskopische Ecke eines Flüssigkeitstropfens auf einem Festkörper betrachtet, an der die drei Phasen Festkörper, Flüssigkeit und Dampfphase im Gleichgewicht stehen (Dreiphasenkontaktpunkt) und durch ihre Grenzflächenspannungen charakterisiert sind [205]. Dazu ist es aber notwendig, dass der Tropfen eine ideale Größe besitzt [206]. Bei kleinen Tropfen muss evtl. die Linienspannung  $L$  beachtet werden, da der Kontaktwinkel bei zunehmendem Verhältnis von Länge zu Oberfläche des Tropfens größer wird. Dieser Effekt

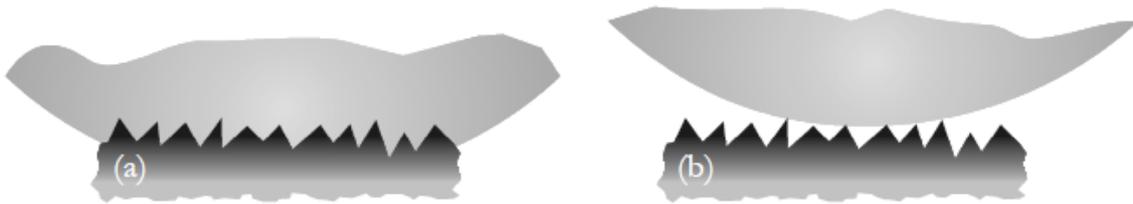
ist vernachlässigbar für Tropfen, die größer als 1 µm sind [207]. In der Praxis stehen aber nur sehr selten glatte und chemisch homogene Oberflächen zur Verfügung, die notwendig sind, damit der Kontaktwinkel nach Young für ideale Oberflächen bestimmt werden kann. Kontaktwinkel realer Oberflächen werden einerseits durch die Rauheit der Oberfläche, die vereinfacht mittels Wenzel-Modell (s. Abb. 4.9 a) bzw. dem Wenzel-Faktor (s. Gl. 4.9) erklärt werden kann, beschrieben [208]. Dabei bezeichnet der Wenzel-Faktor  $r$  die Rauheit der Oberfläche. Er gibt das Verhältnis der wirklichen Oberfläche zur zugehörigen geometrisch projizierten Oberfläche an.  $\theta_W$  wird als Wenzel-Kontaktwinkel bezeichnet. Für  $r=1$  erhält man die Young-Gleichung (ideale Oberfläche).  $\theta_{app}$  stellt den apparenten, d. h. den makroskopisch sichtbaren und gemessenen Kontaktwinkel dar, wohingegen  $\theta_i$  als der intrinsische (engl.: actual contact angle), d. h. aufgrund der Rauheit vorliegende lokale Kontaktwinkel bezeichnet wird, der jedoch experimentell nicht zugänglich ist [209].

$$r = \frac{\cos \theta_W}{\cos \theta_Y} \quad (4.9)$$

Während für die Wenzel-Gleichung der Zustand der homogenen Benetzung gilt, bei dem die benetzende Flüssigkeit vollständig in die Vertiefungen der rauen Oberfläche eindringt, wird der Zustand, bei dem Luftkavitäten in den Vertiefungen der Topografie vorliegen, als heterogene Benetzung bezeichnet. In diesem Fall kann aufgrund der Oberflächenspannung des Lösungsmittels und der Rauheit die Oberfläche nicht vollständig benetzt werden (s. Abb. 4.9 b). Bei heterogener Benetzung einer rauen und chemisch homogenen Oberfläche wurde von Cassie und Baxter folgende Gleichung formuliert (s. Gl. 4.10), [210] :

$$\cos \theta_{CB} = f_b r_b \cos \theta_Y - (1 - f_b) \quad (4.10)$$

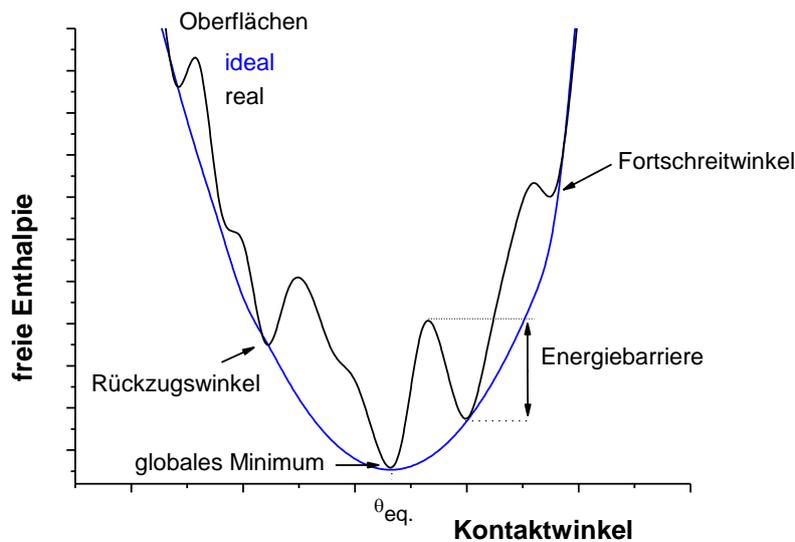
Dabei bezeichnen  $f_b$  den Anteil der projizierten benetzten Oberfläche bzgl. der projizierten Gesamtfläche und  $r_b$  den Rauheitsfaktor des benetzten Anteils der Oberfläche. Falls die Werte für  $f_b$  sehr klein werden, tendiert der stabilste Kontaktwinkel gegen  $180^\circ$ . Der entstehende Kontaktwinkel ist dabei größer als beim Wenzel-Modell, da die Grenzfläche zwischen den beiden Stoffen geringer ausfällt. Diese Art von rauen Oberflächen weisen die Eigenschaft auf Luft in ihren tieferen Schichten einzuschließen, die von der Flüssigkeit bei der Benetzung nicht verdrängt wird, so dass der sogenannte Lotus-Effekt entsteht [37].



**Abb. 4.9** Modelle zur homogenen (Wenzel-Modell: (a)) und zur heterogenen Benetzung von Oberflächen (Modell nach Cassie und Baxter: (b)) [211]

Als Voraussetzung, dass Gleichungen 4.9 und 4.10 gelten, ist laut Marmur ein Verhältnis zwischen Tropfendurchmesser und lateraler Ausdehnung der Rauheitsstrukturen von mindestens drei Größenordnungen notwendig [209].

Neuere Arbeiten weisen darauf hin, dass neben diesen beiden Modellen der homogenen und heterogenen Benetzung sog. gemischt rau-heterogene Oberflächen, basierend auf 2-dimensionalen Simulationsrechnungen, existieren, aus denen die beiden Grenzfälle abgeleitet werden können [212, 213]. Reale Oberflächen können im Gegensatz zu idealen Oberflächen nicht durch einen einzigen stabilen makroskopischen Kontaktwinkel charakterisiert werden, der auch als *apparenter Kontaktwinkel* (gemessener Kontaktwinkel) bezeichnet wird; stattdessen existieren unterschiedliche makroskopische Kontaktwinkel [209]. Diese durch metastabile Zustände beschriebenen Winkel beruhen auf der lokal variierenden Neigung der Topografie und entsprechen somit multiplen lokalen Minima der freien Enthalpie eines Flüssigkeitstropfens auf einer Festkörperoberfläche (s. Abb. 4.10). Zwischen diesen Minima sind Energiebarrieren vorhanden. Im energetischen Gleichgewicht (globales Minimum), bei der die freie Enthalpie den geringsten Wert aufweist, befindet sich das System im stabilsten Zustand. Der dazugehörige stabilste makroskopische Kontaktwinkel  $\theta_{eq}$  wird experimentell (s. Kap. 9.4.2) aus dem arithmetischen Mittelwert aus den zugänglichen Fortschritt- und Rückzugswinkeln berechnet [209, 214].



**Abb. 4.10** Vereinfachte schematische Darstellung des Verlaufs der freien Enthalpie eines Flüssigkeitstropfens auf einer idealen und realen, rauen Oberfläche. Zwischen den multiplen lokalen Minima befinden sich Energiebarrieren, nach [209]

#### 4.4.3.3 Adhäsionsarbeit

Der Kontaktwinkel stellt ein Maß für das Benetzungsverhalten dar. Um diesen zu messen, müssen die Oberflächenspannungen der eingesetzten Flüssigkeiten größer als die Oberflächenenergie des Festkörpers bzw. der Probe sein. Falls die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten und die Oberflächenenergie der Probe gleich sind, findet eine vollständige Benetzung statt, d. h. der Kontaktwinkel wird gleich  $0^\circ$ . Nach der Young'schen Gleichung (s. Gl. 4.8) ist die Grenzflächenspannung auch gleich 0. Bei vollständiger Spreitung, d. h. vollständiger Benetzung der Probenoberfläche, beträgt  $\cos \theta = 1$  und  $\theta = 0^\circ$ . Spreiten tritt somit auf, wenn  $\gamma_{sv} \geq \gamma_{lv}$ . Dieses Verhalten ist ein Kennzeichen für den Spreitungsdruck  $p_{Sp}$ :

$$\gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) \equiv p_{Sp} > 0 \quad (4.11)$$

Für Kontaktwinkel  $\theta < 30^\circ$  liegen gute bis ausreichende Benetzungsverhältnisse vor. Völlige Nichtbenetzbarkeit liegt für  $\theta = 180^\circ$  vor; dieser Wert wird in der Praxis jedoch nicht erreicht. Der höchste erreichte Wert liegt bei ca.  $160^\circ$  (superhydrophobe Oberflächen) [215]. Die Haftung (Adhäsion) stellt sich durch den Kontakt der Komponenten aufeinander ein. Die Haftung ist durch die sog. Adhäsionsarbeit gekennzeichnet, die durch die Dupré-Gleichung beschrieben wird (s. Gl. 4.12):

$$W_{Ad} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (4.12)$$

Die Adhäsionsarbeit nimmt den höchsten Wert an, wenn Oberflächenspannungen beider Komponenten gleich hoch sind. Sie muss aufgewendet werden um zwei Partner voneinander zu trennen. Je höher  $W_{Ad}$  ist, desto größer ist die Haftung. Diese ist auf intermolekulare Kräfte entlang der Grenzfläche zurückzuführen [207].

#### 4.4.3.4 Kontaktwinkelhysterese

Als Kontaktwinkelhysterese  $\Delta\theta$  wird die Differenz von Fortschritt- und Rückzugswinkel bezeichnet. Diese nimmt üblicherweise Werte zwischen  $5^\circ$  und  $20^\circ$  an, kann aber auch deutlich höhere Werte aufweisen [204]. Für Elastomeroberflächen findet man beispielsweise bei peroxidisch hergestellten Naturkautschukoberflächen und Wasser als Benetzungsmedium in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad Werte zwischen  $37^\circ$  und  $66^\circ$ , für Wasser auf BR (Butylkautschuk) sind die Unterschiede noch größer. Hier reicht die Spanne von  $22^\circ$  bis  $69^\circ$ . Das Entfernen von Peroxidresten impliziert hierbei eine Abnahme der Kontaktwinkelhysterese. Bei gleicher chemischer Umgebung und Rauheit der Elastomeroberfläche können folgende Änderungen beobachtet werden: Mit steigendem Vernetzungsgrad nimmt der Elastizitätsmodul zu, die Elastomere werden härter und der Fortschrittswinkel nimmt ab, wohingegen der Rückzugswinkel zunimmt. Folglich ist im Falle von NR eine Abnahme der Kontaktwinkelhysterese zu verzeichnen. Bezüglich des Einflusses der Polarität von unterschiedlichen Lösungsmitteln kann kein eindeutiger Trend beobachtet werden [6]. Anhand eines weiteren Modell-Systems, das aus dünnen NBR-Filmen (Rohkautschuk) auf Glasplättchen besteht, konnte gezeigt werden, dass im Fall von Wasser als Lösungsmittel für die sehr glatten Proben mit zunehmendem ACN-Gehalt an der Oberfläche und im Inneren (bulk) die Hysterese deutlich zunimmt [8]. Über die systematische Untersuchung der Kontaktwinkelhysterese von Polymeroberflächen, insbesondere in Bezug auf den Einfluss von verschiedenen Lösungsmitteln auf die Hysterese von Elastomeren ist in der Literatur nach derzeitigem Stand nur sehr wenig vorhanden [216] [6, 8].

Für das Auftreten der Hysterese existieren mehrere Gründe [205, 217, 218]. Dabei unterscheidet man zwischen kinetischer und thermodynamischer Hysterese [219, 220]. Bei der kinetischen Hysterese finden Veränderungen, wie z. B. Quellung, an der Oberfläche des Festkörpers statt [220]. Rauheit und chemische Heterogenität beeinflussen hingegen die thermodynamische Hysterese [219].

Die zuvor erwähnte physikalisch bedingte Oberflächenrauheit hat dabei den wichtigsten Einfluss. Immer wenn ein Tropfen auf eine Erhebung trifft, wird er auf eine Position springen, in der derselbe Kontaktwinkel wie zuvor erreicht wird. Auf diese Weise wird der Tropfen an seiner weiteren Ausbreitung gehindert, bis er so groß ist, dass er die Erhebung zu überwinden vermag und sich weiter ausbreitet. Die Zunahme der Kontaktwinkelhysterese mit zunehmender Rauheit wird als Barriere-Effekt (engl.: barrier effect) bezeichnet [216]. Als

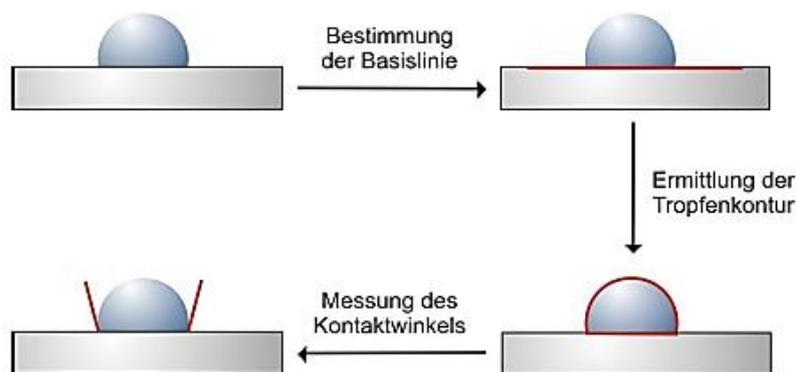
weiterer Grund kann man die chemische Heterogenität der Oberfläche anführen [8]. Wenn sich ein Tropfen auf einer Oberfläche mit unterschiedlicher Umgebung ausbreitet, so wird die sog. Dreiphasenkontaktlinie durch lyophobe, d. h. flüssigkeitsabweisende Gebiete festgehalten ("pinning"), bei kleiner werdenden Tropfen wird die Kontaktlinie von lyophilen Bereichen festgehalten. Eine weitere Ursache für auftretende Hysterese stellen mögliche Verunreinigungen der Messlösung dar, die sich an der Dreiphasenkontaktlinie anreichern. Auf diese Weise behindern bzw. erleichtern diese Substanzen das Ausbreiten oder Zurückziehen der Flüssigkeit. Dies kann unter Zuhilfenahme von Lösungsmitteln, die die Oberfläche des Polymers nicht anquellen, weitgehend reduziert werden. Weiche Oberflächen, wie die von Polymeren, haben die Eigenschaft, dass an der Dreiphasenkontaktlinie Kräfte auftreten, die so groß sind, dass die darunter liegende Schicht mechanisch deformiert wird. Dies führt folglich auch zur einer meßbaren Kontaktwinkelhysterese [221, 222]. Des Weiteren ist die Adsorption und Desorption von Molekülen beim Ausbreiten und Zurückziehen der Flüssigkeit mit Dissipation von Energie verbunden, das sich in dem Auftreten von Hysterese manifestiert. In vielen Fällen treten Kombinationen dieser Effekte auf. Eine Heterogenität der Rauheit von Oberflächen kann an bestimmten Stellen der sog. Dreiphasenkontaktlinie zum pinning-Effekt führen. Daraus resultiert eine Kontaktlinie, die zickzackmäßig verläuft. Die Größenordnung und Topografie der Rauheit ist besonders wichtig, weil durch sie die Benetzungseigenschaften am stärksten beeinflusst werden. Anhand von Simulationsuntersuchungen konnte kürzlich bestätigt werden, dass die Hysterese auf zufällig rauhen, selbstaffinen Oberflächen hauptsächlich vom Wert des Wenzel-Faktors  $r$  abhängt. Zudem konnte gezeigt werden, dass lediglich die Rauheit im  $\mu\text{m}$ -Bereich einen Einfluss auf die Hysterese hat, im Nanobereich hingegen nicht [223].

### **4.5 Methoden zur Untersuchung der Benetzung von Oberflächen**

Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ist durch direkte Messungen festzustellen [201, 204]. Zu den bekanntesten Methoden zählt man die Ringmethode nach de Noüy, die Pendant-Drop-Methode und die Wilhelmy-Methode. Für Festkörper hingegen können nur indirekte Messverfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie verwendet werden. Der Großteil der zur Verfügung stehenden Messverfahren ist dynamisch, wie die Pulver-Kontaktwinkel-Methode, die Einzelfaser-Wilhelmy-Methode, die needle-in-Methode, die Tilting-Plate-Methode und die dynamische Wilhelmy-Methode, auch modifizierte Wilhelmy-Methode genannt. Man unterscheidet bei der Untersuchung von Festkörperoberflächen grundsätzlich zwischen statischen und dynamischen Messverfahren. Die Methode des liegenden Tropfens (engl.: sessile drop) kann sowohl im statischen als auch im dynamischen Modus verwendet werden. Im dynamischen Modus wird sie auch als "needle-in-Methode" bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode des liegenden Tropfens für statische (s. Kap. 9.4.1) und die modifizierte Wilhelmy-Methode (s. Kap. 9.4.2) für dynamische Untersuchungen verwendet.

### 4.5.1 Kontaktwinkelbestimmung mittels sessile drop-Methode (statisch)

Mittels statischer Kontaktwinkel-Untersuchungen lassen sich insbesondere glatte Oberflächen charakterisieren [176, 219]. Die statische sessile-drop-Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit genutzt um den Kontaktwinkel zu bestimmen. Die Vorgehensweise ist in Abb. 4.11 dargestellt. Dabei wird ein Tropfen definierten Volumens (1  $\mu\text{l}$ ) vorsichtig auf die zu untersuchende Oberfläche abgesetzt und mit Hilfe der CCD-Kamera ein Tropfenkonturbild aufgenommen (engl.: „snapshot“). Der statische Kontaktwinkel wird über die Tropfenkonturanalyse bestimmt. Im ersten Schritt wird das Tropfenbild einer Graustufenanalyse unterzogen, in der die Berechnung der Differenz der Helligkeit eines Bildpunktes zum benachbarten Bildpunkt für das gesamte Bild erfolgt. Man erhält dabei aus der Lage der maximalen Differenzen von Helligkeiten den Tropfenumriß und die Basislinie, d. h. die Kontaktlinie mit der Oberfläche. Aus der Nullstelle der 2. Ableitung des Helligkeitsprofils, aus der sich die stärkste Änderung der Helligkeit ergibt, wird der maximale Kontrast berechnet. Um den Kontaktwinkel zu berechnen, wird die Kontur des Tropfens an ein mathematisches Modell adaptiert. Für diese Anpassung existieren -je nach Genauigkeit und Rechenaufwand- verschiedene Modelle, dazu zählen das Ellipsen-, Kreis- sowie Young Laplace-Fitting. In Abhängigkeit der verwendeten Methode erfolgt die Auswertung der gesamten Tropfenkontur, ein Teil der Tropfenkontur oder nur der Bereich des Dreiphasenkontaktpunktes. Die Tropfenkontur wird im Rahmen dieser Arbeit hierbei automatisch erkannt. Die Kontaktwinkelbestimmung wurde hier nach der Ellipsen-Fitting-Methode durchgeführt, die sich besonders für asymmetrische Tropfenkonturen als geeignet erwiesen hat. Bei der Ellipsen-Methode wird dem Tropfenumriß eine Linie der Form einer Ellipse angepaßt. Der Kontaktwinkel wird dann als Steigung der Konturlinie im Dreiphasenkontaktpunkt auf der linken und rechten Seite des Tropfens ermittelt [224].



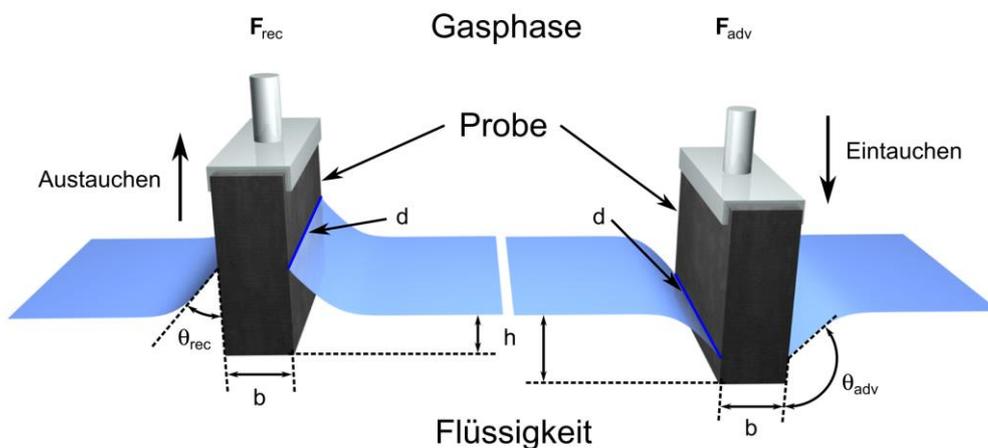
**Abb. 4.11** Vorgehensweise bei der Bestimmung des Kontaktwinkels nach der sessile drop-Methode [215]

Laut Marmur sind Kontaktwinkeluntersuchungen mittels sessile drop-Methode auf rauen Oberflächen nur sinnvoll, wenn die Axissymmetrie des Tropfens gewährleistet und der Tropfendurchmesser 3 Größenordnungen größer ist verglichen mit der Skala der Rauheit der Oberfläche (Mittenrauwert  $R_a$ ) [225, 226], was bei den untersuchten Proben gegeben war.

#### 4.5.2 Kontaktwinkelbestimmung mittels modifizierter Wilhelmy Methode (dynamisch)

Mit der dynamischen Wilhelmy-Methode können Fortschritt- und Rückzugswinkel an Festkörperproben mit definierter Geometrie bestimmt werden. Der Einsatz der modifizierten Wilhelmy-Plattenmethode zur Bestimmung von dynamischen Kontaktwinkeln gegenüber der Methode des liegenden Tropfens (needle-in sessile drop) hat hierbei den Vorteil, dass eine große Fläche bei der Messung berücksichtigt [226], eine gute Reproduzierbarkeit erreicht und eine Methode mit sehr starker Oberflächensensitivität verwendet wird [219, 227].

Die herkömmliche Wilhelmy-Methode, mit deren Hilfe die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten bestimmt wird, wurde dahingehend modifiziert (s. Abb. 4.12), dass anstelle einer DIN-genormten und aufgerauten Platinplatte ein Probekörper definierter Abmessungen verwendet wurde [207]. Der Einsatz der modifizierten Wilhelmy-Plattenmethode zur Bestimmung von dynamischen Kontaktwinkeln gegenüber der Methode des liegenden Tropfens (needle-in sessile drop) hat hierbei den Vorteil, dass eine wesentlich größere Fläche bei der Messung berücksichtigt und eine bessere Reproduzierbarkeit erreicht wird [219]. Zudem werden stick-slip-Effekte, die sich z. B. bei der needle-in-Methode zeigen, vermieden [228]. Die Benetzungseigenschaften der Elastomere ohne und mit Lack-Beschichtung (Herstellung s. Kap. 9.1.1) wurden in Abhängigkeit von der Polarität der Lösungsmittel mit der modifizierten Wilhelmy-Plattenmethode untersucht (s. Kap. 9.4.2).



**Abb. 4.12** Schematische Darstellung des Ein- und Austauschzyklus einer Probe zur Ermittlung des Fortschritt- und Rückzugswinkels.

Nach Austarierung der Gewichtskraft ( $mg = 0$ ) wird der Probekörper in die jeweilige Testflüssigkeit eingetaucht und wieder herausgezogen. Die Kräfte  $F_{adv}$  bzw.  $F_{rec}$  (s. Gl. 4.13 und 4.14), die das Lösungsmittel auf die Platte ausübt, werden in Abhängigkeit von der Eintauchtiefe  $h$  gemessen. Dabei bezeichnen  $V = hbd$  das Volumen und  $l = 2(b+d)$  die benetzbare Länge des Probekörpers und  $\gamma_{lv}$  die Oberflächenspannung und  $\rho_{lv}$  die Dichte des Lösungsmittels.

$$F_{adv} = l\gamma_{lv}\cos\theta_{adv} - V\rho_{lv}g + mg \quad (4.13)$$

$$F_{rec} = l\gamma_{lv}\cos\theta_{rec} - V\rho_{lv}g + mg \quad (4.14)$$

Durch lineare Regression zur Eintauchtiefe Null lässt sich die Auftriebskraft  $F_a = V\rho g$  aus den aufgezeichneten Kraft-Weg-Diagrammen eliminieren. Wenn die Summe aus Auftriebs- und Gewichtskraft gleich Null ist, dann entspricht die resultierende Kraft der Benetzungskraft. Man erhält folglich für Extrapolation von  $h$  gegen 0 (d. h.  $V=0$ ) die dazugehörigen gemessenen Kräfte  $F_{adv}$  und  $F_{rec}$ , aus denen die Kontaktwinkel  $\theta_{adv}$  und  $\theta_{rec}$  separat berechnet werden können (s. Gl. 4.15 und Kap. 9.4.2, Abb. 9.4), [229].

$$\theta_{adv/rec} = \arccos\left(\frac{F_{adv/rec}(h=0)}{l\gamma_{lv}}\right) \quad (4.15)$$

### 4.5.3 Berechnung von Oberflächenenergien mittels OWRK-Methode

Für die Berechnung der Oberflächenenergie einer Elastomer-Probe wurde die OWRK-Methode (nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble) herangezogen [230], bei der eine Aufspaltung in einen polaren und dispersen Anteil vorgenommen wird (s. Gl. 4.16). Es bedeuten  $\cos\theta_{eq}$ : Gleichgewichtskontaktwinkel [°],  $\gamma_{lv}$ : Oberflächenspannung des Lösungsmittels [mN/m],  $\gamma_{sv}$ : gesuchte Oberflächenenergie der Probe [mJ/m<sup>2</sup>]; Indices: p: polarer Anteil; d: disperser Anteil der Oberflächenspannung bzw.-energie [mN/m] bzw. [mJ/m<sup>2</sup>]. Nach Umformung erhält man daraus den dispersen Anteil der Oberflächenspannung aus dem y-Achsenabschnitt und den polaren Anteil aus der Steigung der Geraden.

$$\frac{\cos\theta_{eq} + 1}{2} \frac{\gamma_{lv}}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}} = \sqrt{\gamma_{sv}^p} \frac{\sqrt{\gamma_{lv}^p}}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}} + \sqrt{\gamma_{sv}^d} \quad (4.16)$$

Diese Methode hat sich insbesondere für Polymeroberflächen sehr gut bewährt [207]. Dabei wird entweder der gemittelte statische Wert des Kontaktwinkels [207] oder der arithmetische Mittelwert aus Fortschritt- und Rückzugswinkel, der dem stabilsten makroskopische Kontaktwinkel  $\theta_{eq}$ , am ehesten entspricht (s. Kap. 4.4.3.2), für eine Testflüssigkeit verwendet

[214]. Er stellt den Gleichgewichtskontaktwinkel laut Marmur dar, bei dem man annimmt, dass bei einer Oberfläche die unterschiedlichen energetischen Maxima und Minima der Kontaktwinkel minimal sind [209]. In der Praxis wird jedoch die statische Methode zur Berechnung von Oberflächenenergien wesentlich häufiger angewendet, da die dynamischen Methoden aufgrund des wesentlich höheren Aufwands eher zur Ermittlung des Kontaktwinkels bei sehr rauen Oberflächen und bei quantitativen Verfahren eingesetzt werden. Um festzustellen, ob eine Oberfläche beispielsweise hydrophil oder hydrophob ist, haben sich Berechnungen der Oberflächenenergie auf der Grundlage von statischen Kontaktwinkelwerten als zuverlässig erwiesen [215, 219].

## **5. Systematische Untersuchungen zum Einfluss der Rauheit auf die Kontaktwinkelhysterese**

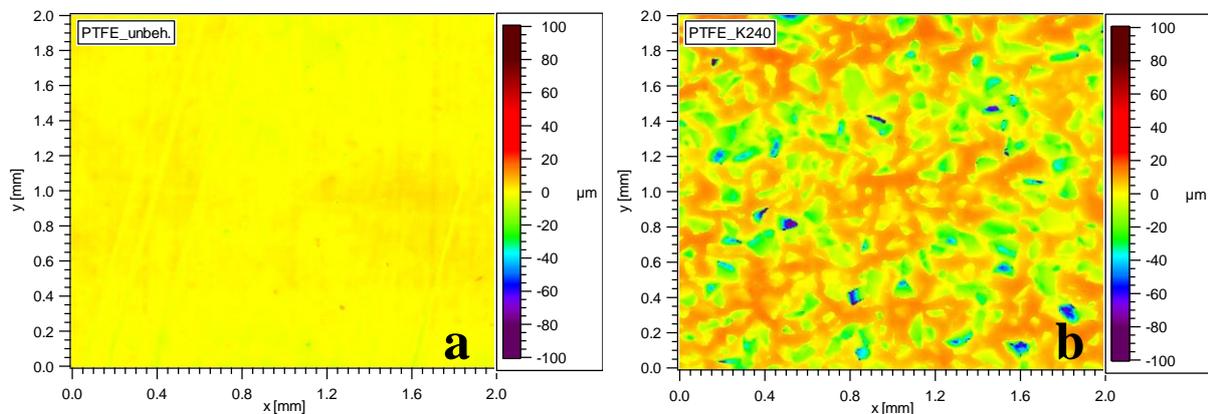
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Fortschritt- und Rückzugswinkel sowie die Kontaktwinkelhysterese von PTFE-Proben unterschiedlicher Rauheit erstmals mittels modifizierter Wilhelmy-Methode ermittelt (s. Kap. 9.4.2). Als Lösungsmittel wurde hierbei Wasser verwendet. Die ermittelten dynamischen Kontaktwinkel wurden danach mit Werten aus der Literatur verglichen.

Die Topographie der eingesetzten Proben wurden mittels Weißlichtinterferometrie charakterisiert (s. Kap. 9.2.1.3). Weiterhin wurde der Einfluss der Polarität von Lösungsmitteln auf die Kontaktwinkelhysterese unterschiedlich rauer SBR-Proben untersucht. Um den Gleichgewichtskontaktwinkel zu ermitteln, wurde die Auftragung nach Kamusewitz genutzt [216, 231]. Neben den dynamischen Kontaktwinkeluntersuchungen mittels Wilhelmy-Methode wurden anhand von SBR-Proben unterschiedlicher Rauheit statische Kontaktwinkeluntersuchungen durchgeführt (s. Kap. 9.4.1). Die statischen Kontaktwinkelwerte für Wasser und Ethylenglykol wurden mit den aus der Wilhelmy-Methode ermittelten Fortschritt- und Rückzugswinkeln und den ermittelten Gleichgewichtskontaktwinkelwerten nach Kamusewitz für Wasser und Ethylenglykol verglichen.  $\sigma$ -Werte als Rauheitsparameter wurden ebenfalls aus weißlichtinterferometrischen Daten berechnet (s. Kap. 9.2.2.2) und mit den Hysteresewerten in Abhängigkeit von der Polarität der Lösungsmittel verglichen.

### **5.1 Vergleichende Kontaktwinkeluntersuchungen an PTFE**

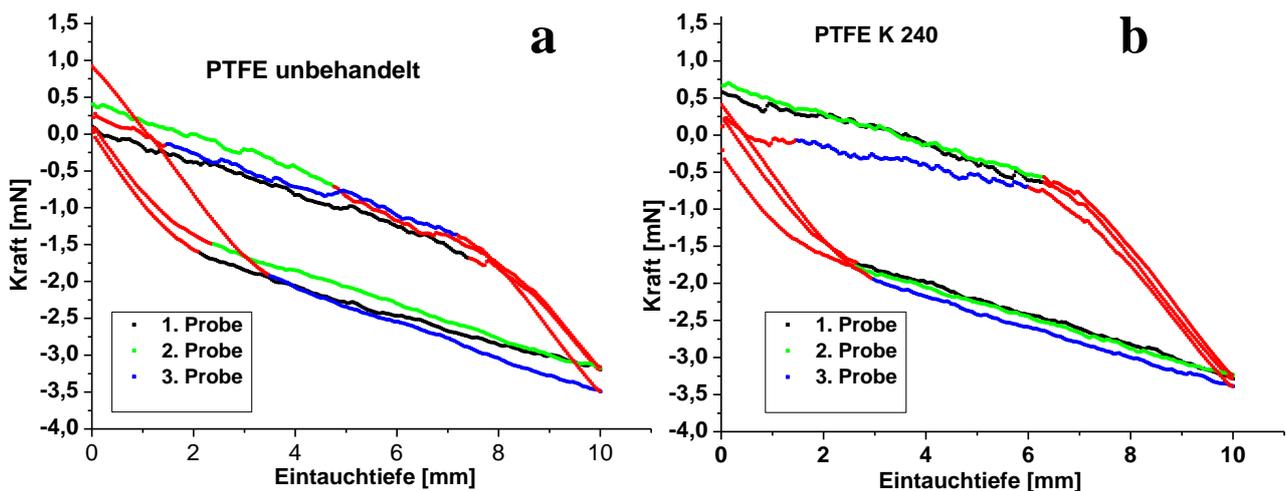
Bisher wurden einige Kontaktwinkeluntersuchungen an unterschiedlich rauen PTFE-Oberflächen durchgeführt. Hierbei wurden jedoch in vielen Fällen lediglich statische Untersuchungen in Betracht gezogen um Kontaktwinkel zu ermitteln und die Oberflächenenergien entsprechend zu berechnen. Um die dynamischen Kontaktwinkel und die Kontaktwinkelhysterese zu ermitteln, wurden nun Wilhelmy-Untersuchungen an zwei unterschiedlich rauen PTFE-Proben durchgeführt. Dazu wurde eine unbehandelte und eine beidseitig aufgeraute PTFE-Oberfläche verwendet. Die Herstellung der Proben ist in Kap. 9.1.4 näher beschrieben. In Abb. 5.1 sind weißlichtinterferometrische Aufnahmen beider Proben dargestellt. Man erkennt, dass im Fall der unbehandelten Probe nur leichte Unebenheiten im Bereich von wenigen  $\mu\text{m}$  zu erkennen sind. Durch die Aufrauung erhält man Höhenunterschiede von bis zu 60-70  $\mu\text{m}$ . Die eingetauchte Fläche eines Wilhelmy-Probenkörpers (ca. 6,8  $\text{cm}^2$ ) ist sehr viel größer im Vergleich zu der Oberfläche einer Probe, die bisher meist mittels sessile drop-Methode untersucht wurde (ca. 300  $\text{mm}^2$  bei 30 Tropfen mit einem Durchmesser von 1,2 bis 1,5 mm) Damit ist gewährleistet, dass eine ausreichende

repräsentative Gesamtoberfläche vom Lösungsmittel (Wasser) benetzt wird um besonders raue Oberflächen zu charakterisieren.



**Abb. 5.1** Weißlichtinterferometrische Aufnahmen einer unbehandelten (a) und aufgerauten (b) PTFE-Oberfläche

In Abb. 5.2 sind die ersten Ein- und Austauschzyklen der unbehandelten (a) und aufgerauten (b) PTFE-Proben in Wasser dargestellt. Es wurden jeweils die ersten Zyklen verwendet, da beim erneuten Eintauchen Teile der Proben-Oberflächen bereits mit Wasser benetzt werden und Verfälschungen bei der Kontaktwinkelbestimmung vermieden werden können. Zudem soll auf diese Weise die Probenschwankung bezüglich der Rauheit mit berücksichtigt werden. Die rot dargestellten Bereiche wurden nicht für die Ermittlung der Kraftwerte verwendet. Die Berechnung der Kontaktwinkelwerte erfolgte nach Gl. 4.15 (s. Kap. 4.5.2 und Kap. 9.4.2).



**Abb. 5.2** Darstellung der ersten Ein- und Austauschzyklen der drei unbehandelten (a) und aufgerauten (b) PTFE-Proben in Wasser (rot dargestellten Bereiche: nicht für die Ermittlung der Kraft-Werte verwendet, vgl. Abb. 5.4)

Der relativen Fehler der Fortschritt- und Rückzugswinkel der aufgerauten Probe Nr. 2 (s. Tab. 5.1) liegen bei 0,6 und 0,9 % und damit etwas höher als bei der unbehandelten Probe Nr.1 (relativer Fehler von 0,3 und 0,6 %). Dies sind nur sehr kleine Abweichungen. Insbesondere bei der aufgerauten Probe (s. Abb. 5.2 b) erkennt man, dass die Austauschzyklen etwas stärkere Abweichungen zeigen. Auffällig ist ferner die Zunahme der Hysteresefläche der aufgerauten Probe im Vergleich zum unbehandelten Fall. Insgesamt ist festzustellen, dass die Abweichungen bei den Eintauchzyklen kleiner als bei den Austauschzyklen sind.

In Tab. 5.1 sind die aus den Ein- und Austauschzyklen ermittelten Fortschritt- und Rückzugswinkel sowie die Kontaktwinkelhysteresewerte der unbehandelten und aufgerauten PTFE-Proben dargestellt. Die Mittenrauwerte ( $R_a$ -Werte) wurden aus Weißlichtinterferometriemessungen ermittelt. Des Weiteren sind die aus den anderen dynamischen Methoden gemessenen Werte und die Rauheit der jeweiligen Probenoberflächen aufgeführt. Die Mittenrauwerte dieser Oberflächen wurden z. T. mittels Profilometer ermittelt (s. Literaturangaben).

Die aufgeraute PTFE-Probe (Nr. 2) weist einen deutlich höheren  $R_a$ -Wert im Vergleich zur unbehandelten Probe (Nr. 1) auf. Wenngleich der Fortschrittswinkel von Nr. 1 nur geringfügig ansteigt, verkleinert sich der Rückzugswinkel. Dies impliziert eine Zunahme der Hysterese von ca. 8 °. Die von Kamusewitz gemessenen Werte (s. Nr. 3, unbehandelte Proben) weisen für Fortschritt- und Rückzugswinkel sehr ähnliche Werte auf. Hierbei zeigt sich jedoch, dass die Abweichungen bei älteren experimentellen Anordnungen größer sind als bei den heutigen eingesetzten Geräten. Die Mittenrauwerte der Proben dürften sich in einem ähnlichen Größenordnungsbereich für unbehandelte technische Oberflächen bewegen. Im Vergleich zu den anderen dynamischen Methoden liegen leider keine identischen Werte für  $R_a$ -Rauheiten vor, so dass ein Vergleich schwierig ist. So ist beispielsweise bei Probe Nr. 4 und 5 der  $R_q$ -Wert (quadratische Rauheit) anstelle des  $R_a$ -Werts verwendet worden. Diese Werte sind aber nicht unbedingt vergleichbar. Zudem hat die Tilting-Methode eine geringere Messgenauigkeit und bei der sessile drop-Methode (needle-in-Modus) treten Stick-Slip-Effekte auf. Daher sind die Kontaktwinkelwerte von Probe Nr. 4 nur bedingt mit den Werten von Nr. 1 und 2 vergleichbar. Bei deutlich niedriger Rauheit von Probe Nr. 6 im Vergleich zu den Wilhelmy-Proben werden hierbei deutlich höhere Fortschritt- bzw. niedrigere Rückzugswinkel erreicht. Demzufolge ist der Wert für die Hysterese sehr hoch. Dieser steigt deutlich an, wenn man den Rauheitsparameter um den Faktor 10 erhöht. Da der Rauheitswert von Probe Nr. 1 im Vergleich zu Probe Nr. 6 über dem  $R_a$ -Wert von 0,1 liegt (Busscher-Kriterium), hat die Rauheit hier einen deutlichen Einfluß auf den Kontaktwinkel [261].

Probe Nr. 7 weist wahrscheinlich einen ähnliche Rauheitsparameter wie Nr. 3 auf, da es sich hierbei um technische Oberflächen handelt, die üblicherweise  $R_a$ -Werte von 2-3  $\mu\text{m}$  haben. Folglich sind die Fortschritt-, Rückzugs- und Kontaktwinkelhysteresewerte sehr ähnlich. Eigentlich erwartet man insbesondere für Probe Nr. 2 in diesem Zusammenhang deutlich

höhere Kontaktwinkel-Werte als bei allen anderen Proben trotz fehlender Vergleichbarkeit, da die Unterschiede in den Rauheitswerten sehr groß sind. Mit zunehmender Rauheit findet man in der Literatur dafür Hinweise auf die Ausbildung eines „Luftpolsters“ an Probekörpern, das zur Folge hat, dass die Kontaktwinkelhysteresewerte nicht mehr weiter steigen bzw. sogar kleiner werden [232]. Bei superhydrophoben Oberflächen werden kleine Hysteresewerte dadurch erreicht, dass die Anzahl der möglichen Haftstellen auf der Oberfläche minimiert sind.

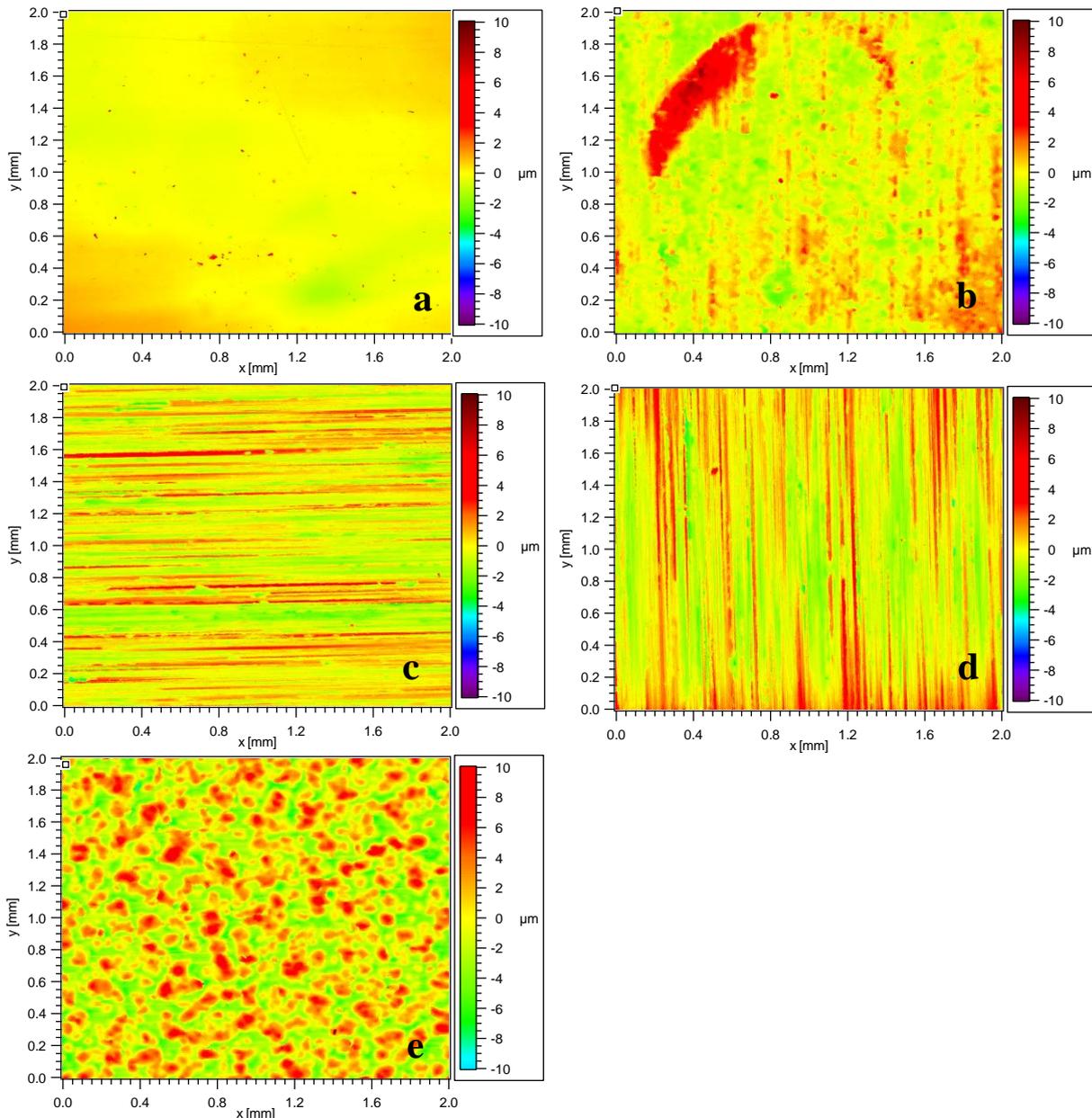
**Tab. 5.1** Mittels Modifizierter Wilhelmy-Methode gemessene Kontaktwinkel (unbehandelte PTFE-Probe: 1; aufgeraute PTFE-Probe: 2) im Vergleich mit Literaturwerten

Method	Literaturstelle	Nr.	$R_a$ bzw. $R_q$ -Wert [ $\mu\text{m}$ ]	$\bar{\theta}_{adv} \pm \bar{s}_{adv} [^\circ]$	$\bar{\theta}_{rec} \pm \bar{s}_{rec} [^\circ]$	$\bar{\Delta\theta} \pm \bar{s}_{\Delta\theta} [^\circ]$
Wilhelmy	eigene Unters.	1	3,7± 1,9	109 ± 0,3	86 ± 0,8	23 ± 0,8
Wilhelmy	eigene Unters.	2	17,2± 0,7	111,5 ± 0,7	80,4 ± 0,7	31,1± 1
Wilhelmy	[231]	3	-	108,5 ± 1,9	88,9 ± 2,4	19,6±3,1
Tilting-Plate	[233]	4	2,8	145 ± 5	101,1 ± 2,1	44± 5,4
Sessile drop, needle-in	[234]	5	0,008± 0,001	93,5± 0,7	42,9± 0,7	50,6± 1
Sessile drop, needle-in	[234]	6	0,08± 0,007	145,7±1	60,2± 0,8	85,5± 1,3
Sessile drop, needle-in	[235]	7	-	108±2	87±2	21 ± 2,8

## 5.2 Kontaktwinkeluntersuchungen an SBR-Kompositen in Abhängigkeit von der Polarität der Lösungsmittel

### 5.2.1 Charakterisierung der Topographie und Rauheit mittels weißlichtinterferometrischer Untersuchungen

Zunächst wurden Vulkanisationsplatten unterschiedlicher Oberflächenstrukturierung ausgewählt (s. Kap. 9.1.1) und an den hergestellten SBR-Proben weißlichtinterferometrische Untersuchungen durchgeführt (s. Kap. 9.2.2.2). Insgesamt wurden fünf verschiedene Rauheiten für Benetzbarkeitsuntersuchungen verwendet (s. Abb. 5.3).



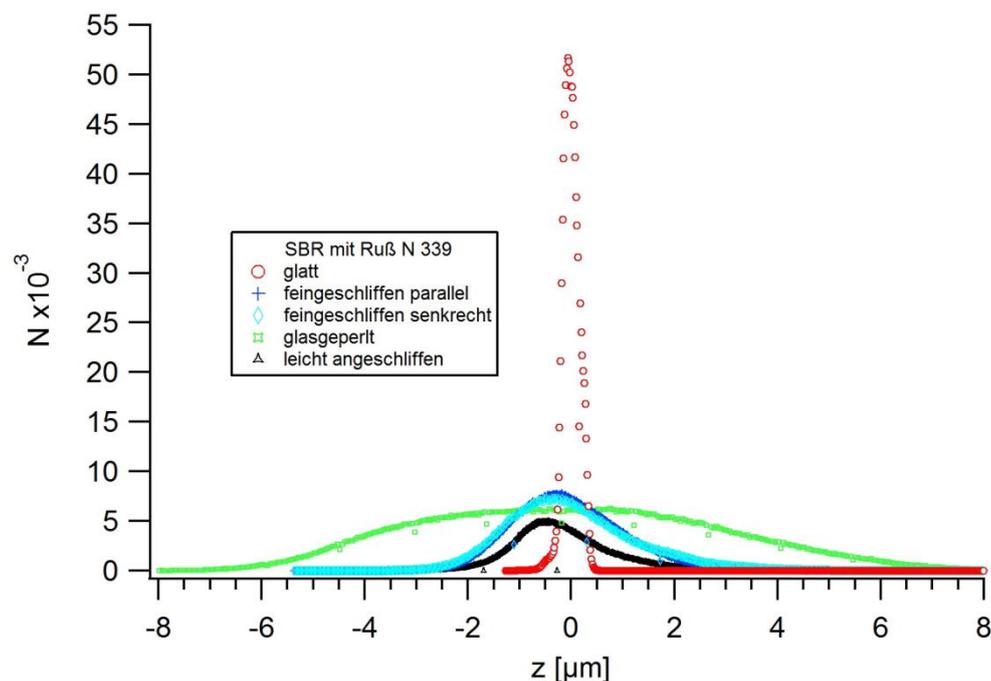
**Abb. 5.3** Weißlichtinterferometrische Aufnahmen von SBR-Oberflächen: glatt (a), leicht angeschliffen (b), feingeschliffen mit paralleler (c) und senkrechter Orientierung (d), glasgeperlt (e) [236]

Um möglichst viele Strukturdetails der eingesetzten Oberflächen zu berücksichtigen, wurde eine Fläche von 2x2 mm für weißlichtinterferometrischen Messungen in Betracht gezogen. Im Folgenden werden zur Vereinfachung die Bezeichnungen der Oberflächenstrukturen der Vulkanisationsplatten auch für die eingesetzten SBR-Proben verwendet (s. Abb. 5.3).

Die SBR-Proben unterscheiden sich z. T. sehr deutlich bezüglich der topographischen Charakteristika. Die glatten Proben weisen nur sehr geringe Höhenunterschiede auf; es

handelt sich hierbei um Abweichungen von 2-3  $\mu\text{m}$  (s. Abb. 5.3 a), wohingegen die feingeschliffenen Proben (s. Abb. 5.3 b) an einigen Stellen Abweichungen bzw. leichte Defekte von mehreren  $\mu\text{m}$  zeigen. Des Weiteren wurden Proben mit feingeschliffener Oberflächenstrukturierung eingesetzt, die eine parallele (s. Abb. 5.3 c) und senkrechte Orientierung (s. Abb. 5.3 d) aufweisen. Sie zeigen Vertiefungen mit einem Höhenunterschied von ca. 8-10  $\mu\text{m}$ . Die glasgeperlte Oberflächenstruktur (s. Abb. 5.3 e) zeigt im Unterschied zu den feingeschliffenen Proben Höhenunterschiede von ca. 11-14  $\mu\text{m}$ .

In Abb. 5.4 sind die Höhenverteilungen der in Abb. 5.3 gezeigten SBR-Oberflächen dargestellt. Es zeigt sich, dass die glasgeperlte Proben-Oberfläche eine sehr breite Höhenverteilung aufweist (vgl. Abb. 5.3 e und s. Abb. 5.4), wohingegen die glatte Probe (vgl. Abb. 5.3 a und s. Abb. 5.4) eine sehr enge Verteilung hat. Weiterhin erkennt man anhand der beiden feingeschliffenen Oberflächen (vgl. Abb. 5.3 c und d), dass die Ausrichtung der Furchen kaum eine Auswirkung auf die Höhenverteilung zeigt. Die leicht angeschliffene Probe weist ebenfalls eine verhältnismäßig breite Verteilung auf; sie liegt aber näher an den beiden feingeschliffenen als an der glatten Oberfläche, die nur sehr wenig Defekte zeigt [237].

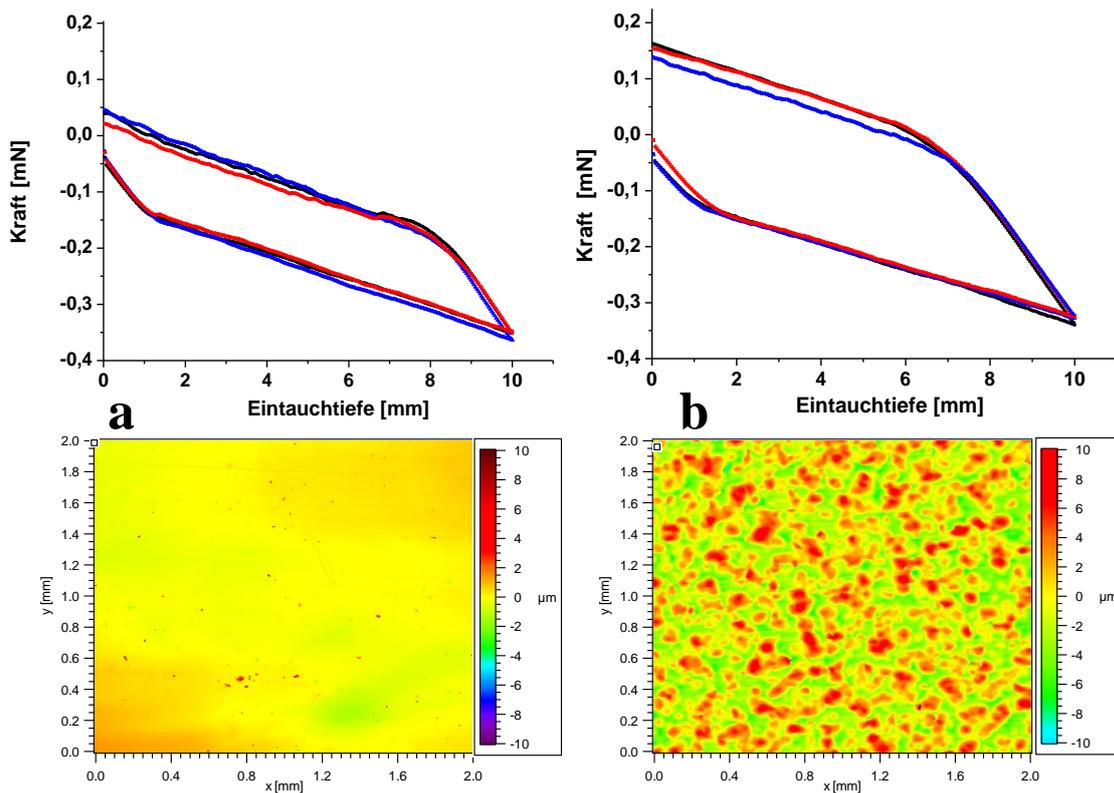


**Abb. 5.4** Höhenverteilungen der in Abb. 5.3 dargestellten SBR-Proben [237]

## 5.2.2 Dynamische Kontaktwinkeluntersuchungen (Wilhelmy-Methode)

Die Benetzungseigenschaften der Elastomere wurden mittels modifizierter Wilhelmy-Plattenmethode untersucht, die in Kap. 9.4.2 näher beschrieben ist. Exemplarisch sind in Abb.

5.5 jeweils drei erste Ein- und Austauschzyklen der glatten (s. Abb. 5.5 a) und glasgeperlten Oberfläche (s. Abb. 5.5 b) dargestellt. Die Zyklen weisen für beide Proben eine sehr gute Reproduzierbarkeit auf. Darüber hinaus ist die bei den Austauschzyklen jeweils nur eine etwas größere Abweichung der Kraftwerte festzustellen, deren Ursache in den relativ geringen Schwankungen in den Höhenunterschieden der Proben liegt. Bei den glasgeperlten Proben ist ein Anstieg in der Hysteresefläche festzustellen, was auf die deutlich höhere Rauheit der Probenoberfläche zurückzuführen ist [238, 239].

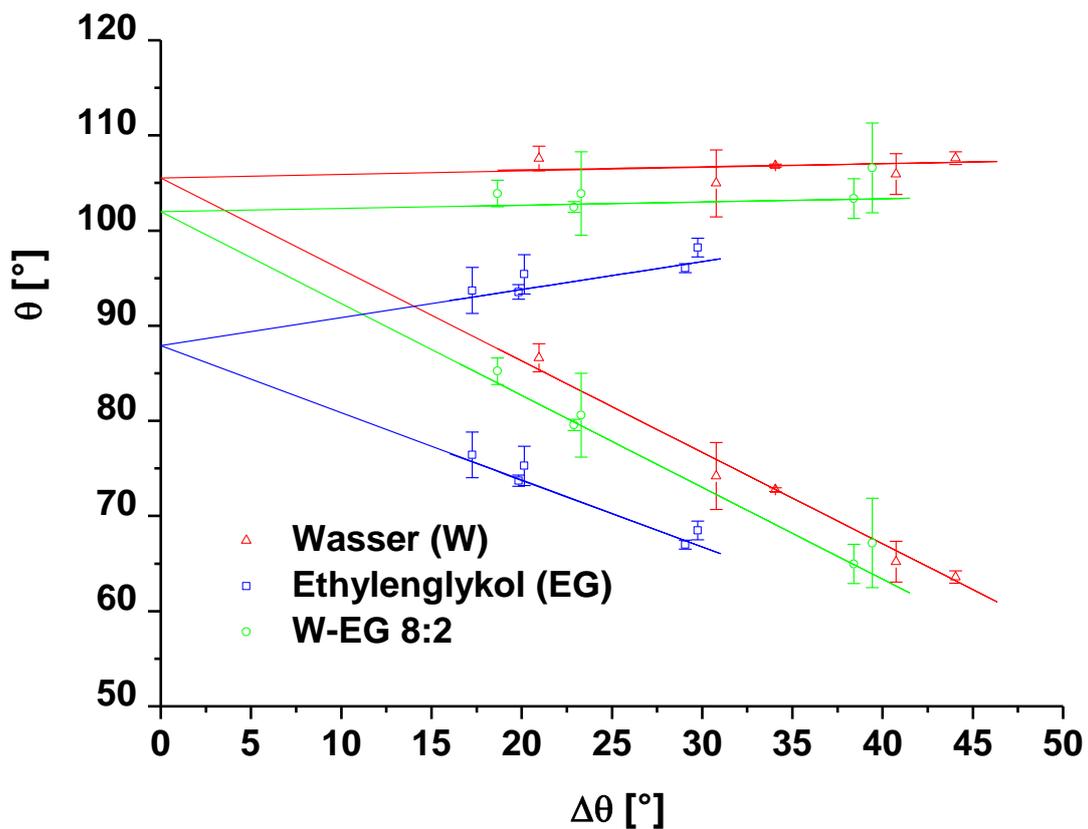


**Abb. 5.5** Ein- und Austauschzyklen von jeweils drei glatten (a) und rauhen SBR-Probekörpern (b). Dargestellt ist jeweils der erste Ein- und Austauschzyklus einer Probe [238, 239].

Im Folgenden werden die Auftragungen nach Kamusewitz [216] zur Ermittlung der Gleichgewichtskontaktwinkelwerte verwendet. Dabei werden aus den Kraftwerten, wie in Kap. 4.5.2 und 9.4.2 dargestellt, die Fortschritt- und Rückzugswinkel für je eine Probe ermittelt und gegen die Kontaktwinkelhysterese aufgetragen [216]. Mit dieser Methode kann der Kontaktwinkel im globalen Minimum berechnet werden (s. Kap. 4.4.3.2). Hier herrscht energetisches Gleichgewicht und die freie Enthalpie weist den geringsten Wert auf. Das heißt, dass sich das System im stabilsten Zustand befindet. Dies ist für die Berechnung von Oberflächenenergien und Adhäsionsarbeiten relevant, da man bisher häufig, wie in [214] und [25] anhand von Modellsystemen (unvernetzten Elastomeren) oder anorganischen Füllstoffen dargestellt, davon ausgegangen ist, dass der Gleichgewichtskontaktwinkel durch die Mittelung von Fortschritt- und Rückzugswinkel oder durch die Messung des statischen Kontaktwinkels [240] erhalten wird. Dabei hat sich insbesondere in vorherigen Arbeiten

[25, 214] gezeigt, dass durch unpolare Medien wie Dodecan, die eine erhebliche Quellung bei unvernetzten Elastomeren oder ein Anquellen bei Vulkanisaten verursachen, eine Verfälschung des Kontaktwinkels und damit der Oberflächenenergiewerte impliziert wird. Dies wird dadurch verstärkt, dass durch die Verwendung von mehreren sehr unpolaren Lösungsmitteln für eine Probe der disperse Anteil für die Oberflächenenergie gegenüber dem polaren Anteil stark erhöht wird [236, 241]. In Kap. 5.2.3 werden die so ermittelten Gleichgewichtskontaktwinkelwerte mit den statischen Kontaktwinkelwerten verglichen.

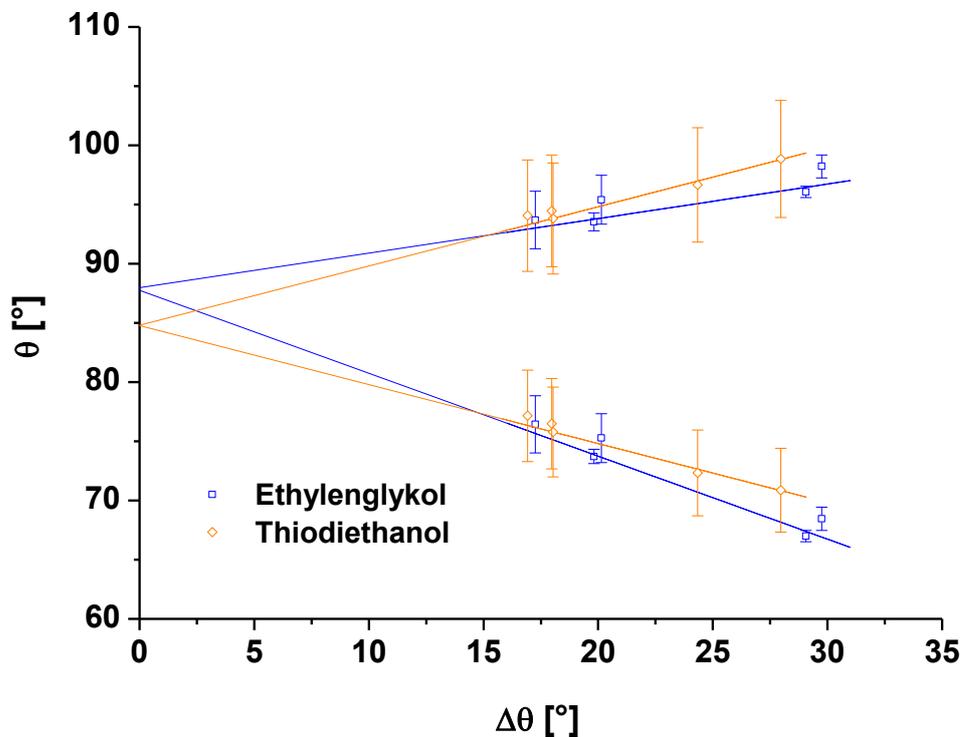
In Abb. 5.6 sind die Fortschritt- und Rückzugswinkel von SBR-Proben unterschiedlicher Rauheit in Abhängigkeit von der Kontaktwinkelhysterese für Wasser, Ethylenglykol und einem Gemisch aus beiden im Volumen-Verhältnis von 8:2 dargestellt. Für jede der untersuchten Proben wurden dabei 3 Messungen berücksichtigt und die Fortschritt- sowie Rückzugswinkel jeweils gemittelt. Durch Extrapolation von  $\Delta\theta \rightarrow 0$  erhält man die Gleichgewichtskontaktwinkelwerte, bei der die Rauheit vernachlässigbar ist, analog zu einer idealen Probenoberfläche. Mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels (von Wasser zu Thiodiethanol) nehmen auch die Fortschritt- und Rückzugswinkel aufgrund der besseren Verträglichkeit mit der Elastomeroberfläche ab und folglich erhält man ebenfalls niedrigere Gleichgewichtskontaktwinkelwerte. Für Wasser wird hierbei ein Wert von  $(106 \pm 2)^\circ$  erhalten, gefolgt von  $(102 \pm 2,7)^\circ$  für das Ethylenglykol-Wasser Gemisch und  $(89,7 \pm 2,1)^\circ$  für Ethylenglykol.



**Abb. 5.6** Auftragung nach Kamusewitz zur Ermittlung der Gleichgewichtskontaktwinkelwerte für unterschiedlich raue SBR-Proben. Als Lösungsmittel wurden Wasser, Ethylenglykol sowie ein Gemisch aus beiden eingesetzt [242]. Die Punkte oberhalb des Schnittpunktes mit der y-Achse bezeichnen die Fortschreit- und die Punkte unterhalb davon die Rückzugswinkel.

Zudem erkennt man, dass mit zunehmendem Ethylenglykolanteil die Differenz in den Kontaktwinkelhysteresewerten der Lösungsmittel bzw. dem -gemisch abnimmt. Beispielsweise beträgt die Differenz von  $\Delta\theta$  bei Wasser ca.  $20^\circ$  und bei Ethylenglykol ca.  $13^\circ$ . Dies ist möglicherweise auf eine minimale Anquellung an der Oberfläche der SBR-Probe zurückzuführen. Ein weiterer Grund könnten Pinning-Effekte sein. Abb. 5.7 zeigt die entsprechende Auftragung für Ethylenglykol mit Thiodiethanol, bei dem das Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom ersetzt ist. Hierbei ist festzustellen, dass die Werte für die Standardabweichungen im Vergleich mit Wasser und vor allem Ethylenglykol deutlich zunehmen und die Differenz in den Kontaktwinkelhysteresewerten weiter abnimmt. Man erhält als Gleichgewichtskontaktwinkelwert für Thiodiethanol  $(84,8 \pm 2,2)^\circ$ ; dieser Wert ist nur noch etwas geringer als bei Ethylenglykol, aber mit einem etwas höheren Fehler behaftet. Dies kann auf weitere leichte Anquellung der Probenoberfläche zurückgeführt werden, die beim Einsatz von Polyethylenglykol 200 (PEG 200) dazu führt, dass man keine sinnvollen

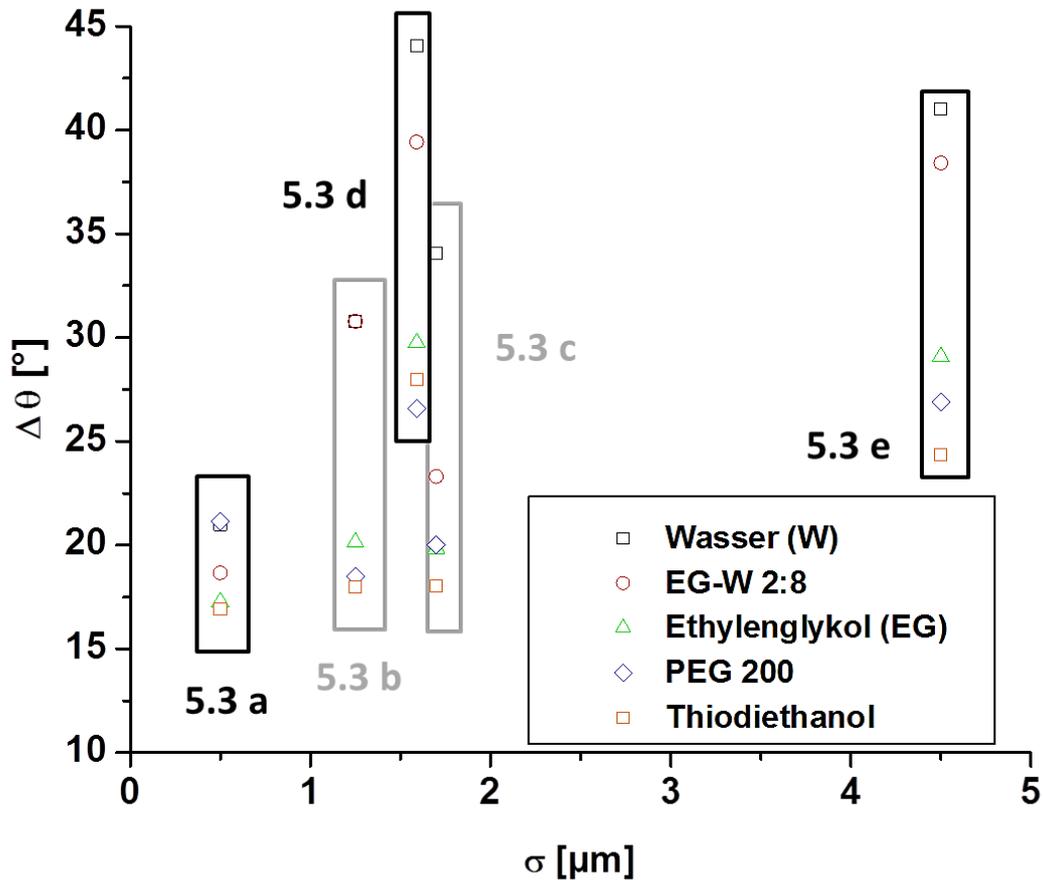
Werte für den Gleichgewichtskontaktwinkel bei dieser Auftragung mehr erhält [236, 242, 243].



**Abb. 5.7** Auftragung nach Kamusewitz zur Ermittlung der Gleichgewichtskontaktwinkelwerte für unterschiedlich raue SBR-Proben. Als Lösungsmittel wurden Ethylenglykol und Thiodiethanol eingesetzt [242]. Die Punkte oberhalb des Schnittpunktes mit der y-Achse bezeichnen die Fortschritt- und die Punkte unterhalb davon die Rückzugswinkel.

Aus den weißlichtinterferometrischen Messungen wurden Standardabweichungen ermittelt (s. Gl. 6.1 in Kap. 6.3), die mit den Kontaktwinkelhysteresewerten verglichen wurden. Es sollte anhand der unterschiedlich rauhen Elastomeren untersucht werden, inwieweit Kontaktwinkelhysteresewerte, die ein Maß für die Rauheit und chemische Heterogenität einer Oberfläche darstellen mit Rauheitsfaktoren, wie den ermittelten  $\sigma$ -Werten, korrelieren. Dabei zeigt sich, wie in Abb. 5.8 zu erkennen, der Trend, dass bei polaren Medien, d. h. Wasser und dem Ethylenglykol-Wasser-Gemisch, mit zunehmenden  $\sigma$ -Werten eine Zunahme der Hysteresewerte zu verzeichnen ist. Mit zunehmender Rauheit bei gleichzeitig abnehmender Polarität werden die Hysteresewerte immer kleiner. Eine Erklärung dafür sind Anquell- und Pinning-Vorgänge, die auf der SBR-Oberfläche stattfinden. Diese haben zur Folge, dass die Fehler in den Hysteresewerten ebenfalls deutlich größer sind als bei den polareren Medien. Auffällig ist, dass für sehr glatte Oberflächen, insbesondere für die sog. glatte Oberfläche (s. Abb. 5.3 a und Abb. 5.8), die Hysteresewerte sehr nahe beieinander liegen. Die Ursache könnte darin liegen, dass bei glatten Oberflächen das Lösungsmittel tiefer in die Kavitäten der Probenoberflächen eindringen kann; im Unterschied zu den rauhen Proben

(s. Abb. 5.3 e und Abb. 5.8) befindet man sich nicht im Cassie-Baxter-Regime, d. h. es gibt keine Luft, die in tieferen Schichten der Probenoberfläche eingeschlossen werden kann und demzufolge kann die Flüssigkeit bei der Benetzung nicht verdrängt werden.



**Abb. 5.8** Kontaktwinkelhysteresewerte  $\Delta\theta$  [°] für verschiedene Lösungsmittel in Abhängigkeit von Standardabweichungen  $\sigma$  [μm] für unterschiedlich raue SBR-Oberflächen. Dabei beziehen sich die Nummern auf die in Abb. 5.3 dargestellten Oberflächen.

### 5.2.3 Vergleich von statischen und dynamischen Kontaktwinkeln

Im Folgenden wurden nun - ergänzend zu den Untersuchungen in Kap. 5.2.2 - anhand von der glatten (s. Abb. 5.3 a) und der rauhen bzw. glasperlten SBR-Probenoberfläche (s. Abb. 5.3 e) statische Kontaktwinkel mittels sessile drop-Methode bestimmt. Dazu wurde neben Wasser auch Ethylenglykol als Lösungsmittel eingesetzt. Aus der Auftragung nach Kamusewitz (s. Abb. 5.6 und Abb. 5.7), konnten Gleichgewichtskontaktwinkel bei Extrapolation der Hysteresewerte gegen  $0^\circ$ , d. h. wenn der Einfluss der Rauheit vernachlässigbar ist, berechnet werden. Die so erhaltenen Kontaktwinkelwerte wurden mit

den statischen Werten (s. Tab. 5.2) und den Fortschritt- und Rückzugswinkeln, die aus der Messung der glatten und der glasgeperlten Proben erhalten wurden, verglichen.

Es zeigt sich, dass die statischen Kontaktwinkelwerte tendenziell näher an den extrapolierten Werten liegen im Vergleich zu den Werten der Proben, die sehr glatt sind (Wilhelmy-Messung). Bei der glasgeperlten Probe weichen die statischen Messwerte deutlich von den extrapolierten ab. Demzufolge kann bei Kontaktwinkeln rauher und insbesondere superhydrophober Proben nicht einfach aus den entsprechenden Wilhelmy- bzw. sessile drop-Messungen eine Mittelung vorgenommen werden um Gleichgewichtskontaktwinkel zu erhalten und daraus Oberflächenenergien zu berechnen [237]. Bei den Kontaktwinkelwerten, die aus den glatten Probenoberflächen ermittelt wurden, liegt man möglicherweise nicht im energetischen Minimum (s. Kap. 4.4.3.2). Weitere Untersuchungen um zusätzlich zur Rauheit die chemische Heterogenität zu variieren sind hierbei notwendig.

**Tab. 5.2** Kontaktwinkelwerte für Wasser (W) und Ethylenglykol (EG), ermittelt aus statischen (sessile drop) und dynamischen (Wilhelmy, gemittelt aus Fortschritt- und Rückzugswinkel)-Untersuchungen [237]

	$\theta_W \pm \bar{s}_W [^\circ]$	$\theta_{EG} \pm \bar{s}_{EG} [^\circ]$
glatte Probe, Wilhelmy	97,1±1,4	85,1±2,4
glatte Probe, statisch	102,6±1,4	89,2±1,1
glasgeperlte Probe, Wilhelmy	85,6±2,1	81,5±2,5
glasgeperlte Probe, statisch	112,1±2,6	94,1±3,1
Gleichgewichts- Kontaktwinkelwert aus Extrapolation (Wilhelmy)	106±2	89,7±2,1

## 6. Beschichtung von Elastomeren mit Gleitlacken

Wie in Kap. 4.4. erwähnt, existieren verschiedene Methoden um die Reibung von Elastomeren zu reduzieren und den Verschleiß zu minimieren. Eine Möglichkeit stellt dabei die Verwendung von Gleitlacken dar [174]. In diesem Kapitel werden neue Erkenntnisse zur Reibung und Benetzung von lackierten Elastomerkompositen vorgestellt. Die Ergebnisse wurden u. a. im Rahmen des AiF-Projekts „Vermeidung von Stick-Slip-Reibungsinstabilitäten beschichteter Elastomere auf mikroskopisch rauhen und glatten Oberflächen“ (kurz: „Stick-Slip“) erzielt. Zunächst wird kurz auf die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung, Topographie und Rauheit von lackierten Elastomerkompositen eingegangen. Darauf aufbauend wird erstmals der Einfluss der Rauheit auf die Benetzung unterschiedlich beschichteter Elastomere anhand dynamischer Kontaktwinkelmessungen untersucht.

Die so ermittelten Kontaktwinkelhysteresewerte werden dann mit Rauheitsparametern verglichen. Darüber hinaus werden die Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen, bei denen drei verschiedene Methoden eingesetzt werden, vorgestellt. Dabei wird auch auf das Phänomen des Ruckgleitens (engl.: „Stick-Slip“) kurz eingegangen. Am Ende des Kapitels wird der Abrieb von Elastomerkompositen exemplarisch thematisiert.

### 6.1 Herstellung beschichteter Elastomere

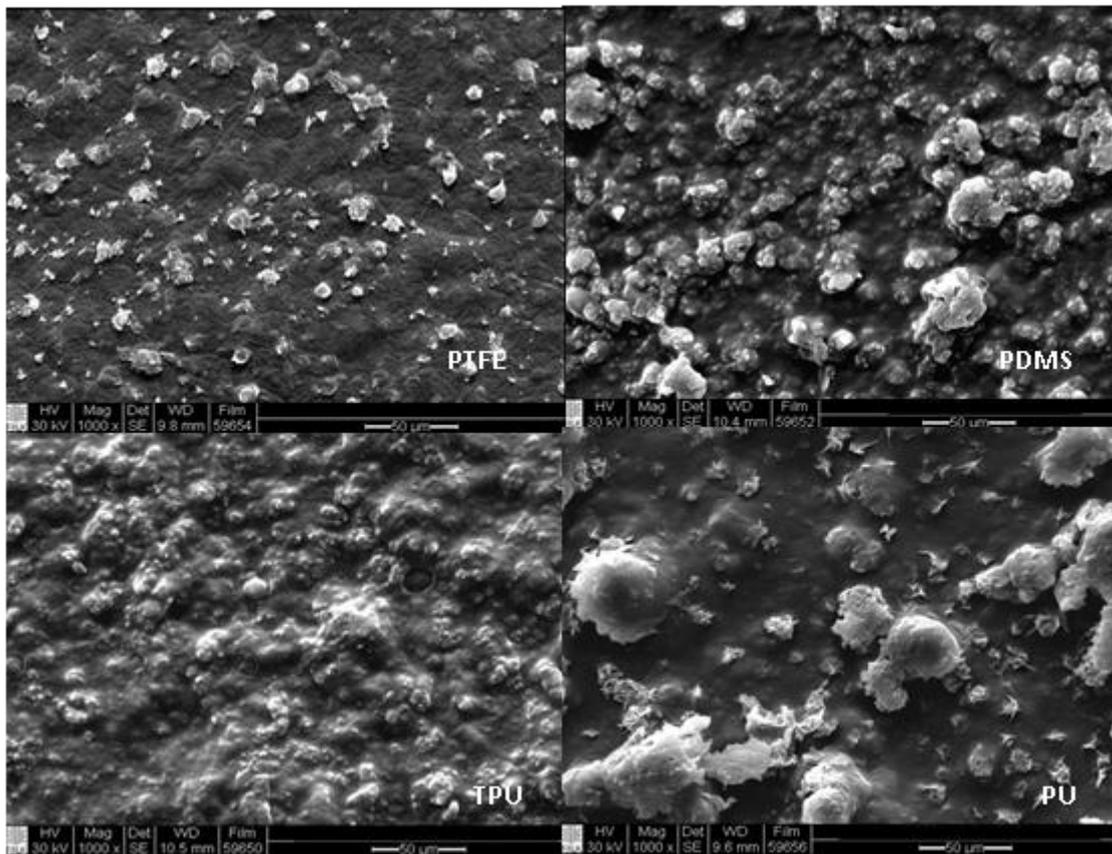
Als Basismaterial wurde das Standard-Elastomer S-SBR 2525 gewählt, das sowohl ungefüllt als auch mit 50 phr Ruß N 339 hergestellt wurde (s. Kap. 9.1.1). Ergänzend wurde EPDM verwendet, das ungefüllt und mit Ruß N 550 als Füllstoff eingesetzt wurde. Beim Vulkanisieren wurden Proben mit sehr glatter (s. Abb. 5.3 a) wie auch mit definiert rauer bzw. glasgeperlter Oberfläche (s. Abb. 5.3 e) hergestellt. Im Folgenden wird die glasgeperlte Oberfläche als „rau“ bezeichnet. Als Lacke wurden vier verschiedene Typen auf Polyurethanbasis eingesetzt (s. Kap. 9.1.1). Insgesamt wurden die Proben in folgendem Parameterraum gefertigt (s. Tab. 6.1):

**Tab. 6.1** Übersicht: Mit Lack beschichtete Probenvariationen

<i>Elastomer</i>	<i>Rauheit</i>	<i>Füllgrade und Typen</i>	<i>Beschichtung (<b>Kurzbezeichnung</b>)</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>SBR</b></li> <li>• <b>EPDM</b></li> </ul>	Vulkanisationsplatten: <ul style="list-style-type: none"> <li>• glatt</li> <li>• glasgeperlt (rau)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ungefüllt</li> </ul> mit 50 phr Ruß: <ul style="list-style-type: none"> <li>• N339 (SBR)</li> <li>• N550 (EPDM)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ohne Beschichtung</li> <li>• 1-Komponenten PUR-Lack mit PTFE-Partikeln (<b>PTFE</b>)</li> <li>• 1-Komponenten Polyurethan-Lack ohne Partikel (<b>TPU</b>)</li> <li>• 2-Komponenten PUR-Lack (<b>PU</b>) mit Vernetzer</li> <li>• PUR-Lack mit Polysiloxan, PTFE-Partikeln und Vernetzer (<b>Polysiloxan bzw. PDMS</b>)</li> </ul>

Zur Verbesserung der Haftung der Lacke auf den entsprechenden Elastomeren musste eine geeignete Vorbehandlung der Elastomeroberfläche durchgeführt werden. Dazu wurden die Proben vor Lackauftrag gasphasenfluoriert. Die Applikation der Lacke erfolgte mittels Spritztechnik.

Die REM-Aufnahmen zeigen die Topographien der vier Lacke, die auf glattem SBR appliziert wurden (s. Abb. 6.1). Sie konnten gleichmäßig mit allen Lacken beschichtet werden. Bis auf den PU-Lack, der sich etwas auf der Oberfläche aufgrund von Trocknungseffekten zusammenzieht und sog. inselartige Strukturen mit einem Durchmesser zwischen 10 und 70 µm ausbildet, weisen die übrigen Lacke innerhalb eines Lacksystems nur geringe Unterschiede in der Topographie auf.



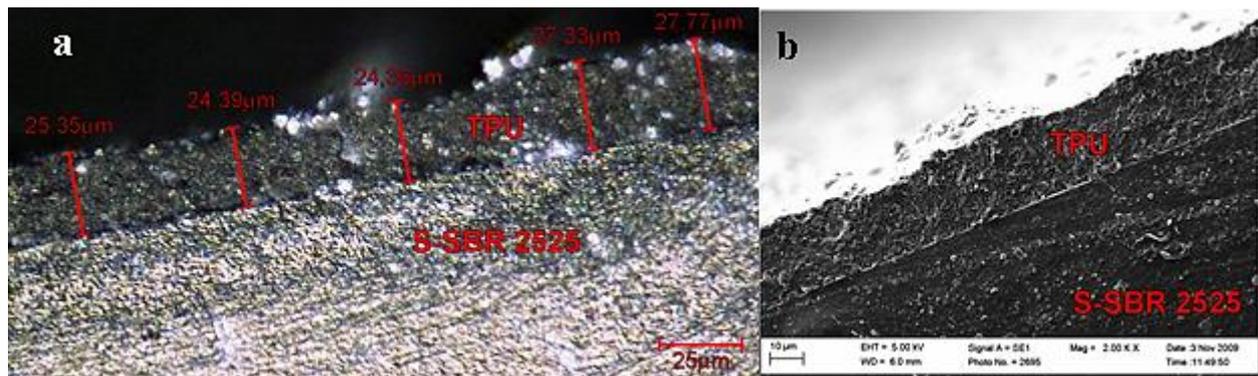
**Abb. 6.1** REM-Aufnahmen der vier verschiedenen Lacke auf glatter SBR-Oberfläche [236, 238]

Die unterschiedlichen Lackschichtdicken von 5 bis 40  $\mu\text{m}$  wurden bei variierendem Feststoffgehalt der Lacke erzielt. Es wurden glatte und raue SBR- und EPDM-Oberflächen mit den jeweiligen Lackarten beschichtet. Eine Messung der Dicke der Beschichtungen beider Methoden ergab Werte, die von ca. 8  $\mu\text{m}$  (PU-Lack) bis zu ca. 26  $\mu\text{m}$  im Fall des TPU- bzw. Polysiloxan-Lacks reichen (s. Tab. 6.2). Die Abweichung der Schichtdickenwerte beim TPU-Lack ist mit ca. 15 % am größten, wohingegen beim sog. PTFE-Lack, der ebenfalls ein Einkomponenten-PUR-Lacksystem darstellt, nur sehr geringe Abweichungen bei beiden Methoden festgestellt wurden.

**Tab. 6.2** Schichtdicken der Lacke auf glatter SBR-Oberfläche (mit Ruß gefüllt)

Beschichtung (Lack)	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]: Digitalmikroskop	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]: REM
Polysiloxan	18,9 $\pm$ 1,3	26,2 $\pm$ 4,1
PTFE	15,8 $\pm$ 0,4	20,2 $\pm$ 0,6
TPU	25,5 $\pm$ 3,8	24,5 $\pm$ 1,7
PU	10,7 $\pm$ 0,5	7,8 $\pm$ 0,6

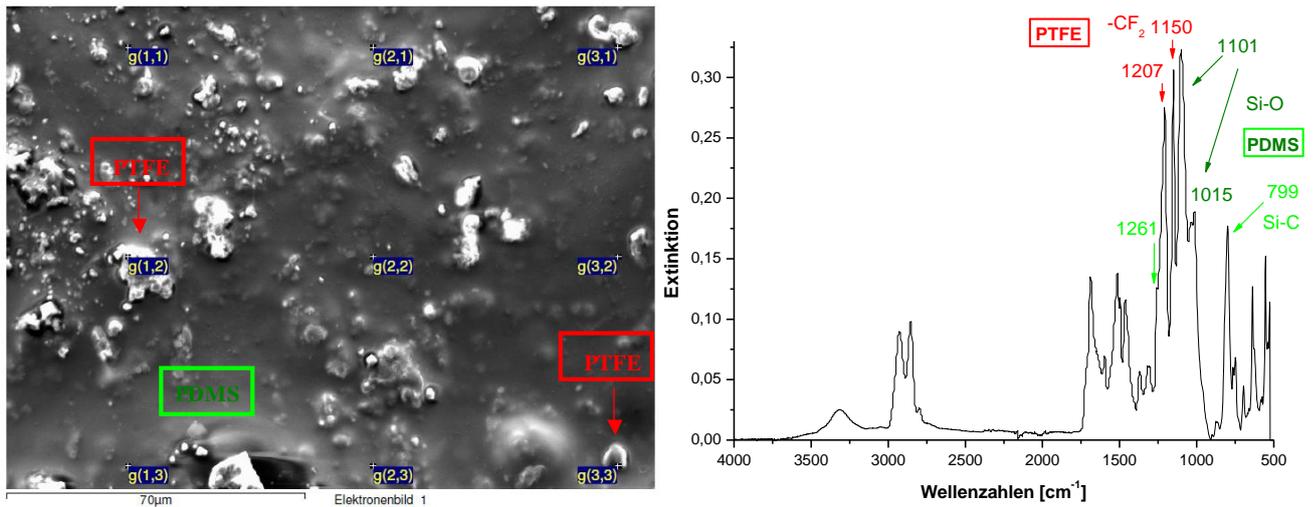
Die Abweichung der Schichtdickenwerte beim TPU-Lack ist mit ca. 15 % am größten, wohingegen beim sog. PTFE-Lack, der ebenfalls ein Einkomponenten-PUR-Lacksystem darstellt, nur sehr geringe Abweichungen bei beiden Methoden festgestellt wurden. Exemplarisch ist die Bestimmung der Schichtdicke des TPU-Lacks mit entsprechenden Strukturdetails in Abb. 6.2 a und b dargestellt.



**Abb. 6.2** Digitalmikroskopische Schichtdickenaufnahme der mit TPU beschichteten SBR-Probe (a), REM-Aufnahme derselben Beschichtung mit Strukturdetails (b)

## 6.2 Chemische Zusammensetzung der Elastomerkomposite

Die Untersuchung der Elementzusammensetzung mittels REM-EDX zeigte, dass der sog. PDMS-Lack aufgrund des lokal auftretenden hohen Fluor-Anteils (in Massen-%) PTFE-Partikel (s. Abb. 6.3 links) und wenig Silizium enthält und in den anderen Beschichtungen mit Ausnahme des PTFE-Lacks nur Kohlenstoff, Silizium und Sauerstoff als charakteristische Elemente zu finden sind. Mittels ATR-IR-Messungen konnten die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der beschichteten Proben ermittelt werden (s. Abb. 6.3 rechts). Als Beispiel wurde hier die PDMS-Probe gewählt. Dabei wurden Banden identifiziert, die sich den PTFE-Partikeln und den PDMS (Gleitlackkomponente) zuordnen lassen.



**Abb. 6.3** REM-EDX-Aufnahme, dargestellt am Beispiel des PDMS-Lacks auf mit Ruß gefülltem SBR (links), ATR-FTIR-Aufnahme derselben Beschichtung (rechts)

Des Weiteren wurden XPS-Untersuchungen an den vier verschiedenen Lacksystemen mit jeweils einer Doppelbestimmung pro Lacksystem durchgeführt (s. Tab. 6.1), um die Zusammensetzung der Oberfläche einer Probe quantitativ zu bestimmen. Aus den Übersichtsspektren ergeben sich für die obersten 5-10 nm der jeweiligen Probenoberflächen die in Tab 6.3 dargestellten Elementzusammensetzungen.

Bei der PTFE und PDMS-Probe ist Fluor nachweisbar. Lediglich die PTFE-Probe enthält Stickstoff. Bis auf die PTFE-Probe ist bei allen Proben Silicium deutlich nachweisbar. Die Energielage (~102 eV) deutet auf Silicone oder Silicate hin. Die Schwankungen zwischen den verschiedenen Messpositionen der Doppelbestimmung sind zwar gering, aber signifikant. Das bedeutet, dass die Oberfläche sehr wahrscheinlich nicht vollständig homogen ist.

**Tab. 6.3** Elementzusammensetzungen der obersten 5-10 nm der analysierten Lack-Oberflächen in At.-% aus den Übersichtsspektren [236, 238, 244]

None	C	O	Zn	F	N	Si
PTFE, Pos.1	80.2	10.8	1.9	5.5	1.7	
PTFE, Pos.2	76.6	11.3	2.6	7.3	2.2	
TPU Pos.1	57.8	20.5	0.4	-		21.3
TPU Pos.2	55.5	21.2	0.2	-		23.1
PDMS, Pos.1	60.6	15.5	2.1	7.8		14.0
PDMS, Pos.2	50.2	20.0	1.0	8.7		20.1
PU, Pos.1	76.3	14.0	1.5	-		8.1
PU, Pos.2	69.7	16.2	1.1	-		13.0

Aus den hochaufgelösten Kohlenstoffspektren konnten ergänzende Informationen zum chemischen Bindungszustand der einzelnen Elemente gewonnen werden. Die Informationstiefe liegt bei dieser Methode bei etwa 5-10 nm, die Nachweisgrenze bei etwa 0,1 bis 1 At.-% [245]. Ein gemessenes, hochaufgelöstes Elementspektrum kann mathematisch derart in einzelne Signale entfaltet werden, dass das daraus resultierende Summenspektrum mit dem gemessenen Spektrum identisch ist. Die einzelnen Signale deuten auf vergleichbare Bindungszustände (d.h. Bindungspartner bzw. Oxidationszustände) des betrachteten Elementes hin. Aus den hochaufgelösten Kohlenstoffspektren ergeben sich für die obersten 5-10 nm der lackierten Probenoberflächen somit die in Tab. 6.4 dargestellten Entfaltungen. Für die hochaufgelösten Kohlenstoffspektren können die entfalteteten Signale wie folgt zugeordnet werden:

C1: aliphatische Gruppe (C-C / C-H)

C2: Ether- / Alkohol- / Cyanidgruppe (C-Cl / C-O / COOR\* / C≡N)

C3: Carbonyl-/Amid-/Nitratgruppe (C=O / N-C=O / C-ONO<sub>2</sub>)

C4: CF<sub>3</sub> / PTFE

\*: mehrere verschiedene Positionen des analysierten Elements innerhalb einer funktionellen Gruppe

**Tab. 6.4** Zusammensetzungen der obersten 5-10 nm der analysierten Lackproben in At.-% [236, 238, 244]

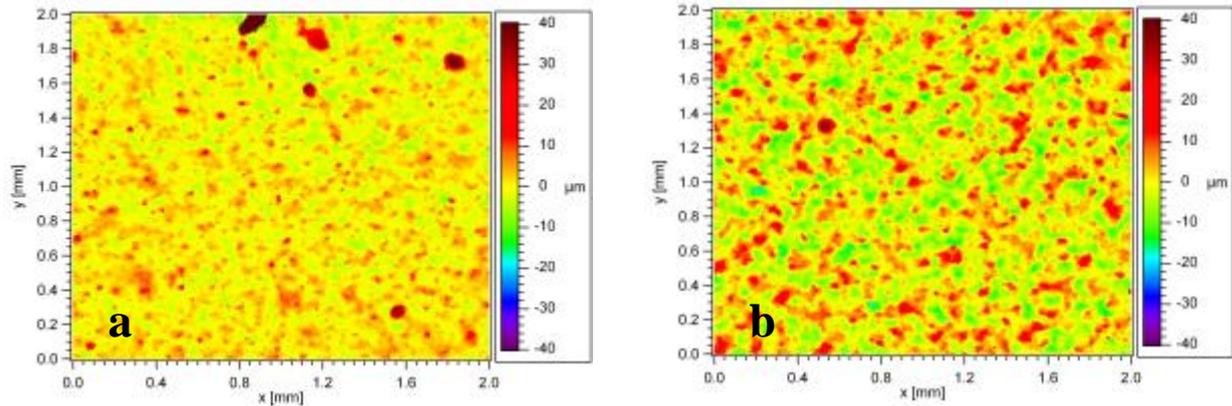
None	C1 %	C2 %	C3 %	C4 %
PTFE, Pos. 1	77	15	6	1
PTFE, Pos. 2	76	15	6	2
TPU, Pos. 1	83	14	3	
TPU, Pos. 2	82	15	3	
PDMS, Pos.1	85	12	2	1
PDMS, Pos.2	83	15	1	1
PU, Pos.1	85	13	2	
PU, Pos.2	84	14	2	

Dabei zeigt sich, dass der PTFE- und der PDMS-Lack PTFE-Partikel enthalten. Damit bestätigen sich die Ergebnisse aus dem REM-EDX-Untersuchungen (s. Abb. 6.3). In allen vier Lacken bzw. Lacksystemen sind verschiedene funktionelle Gruppen, die Sauerstoff oder Stickstoff enthalten, vorzufinden.

### 6.3 Topographie, Rauheit und Kontaktwinkelhysterese beschichteter Elastomere

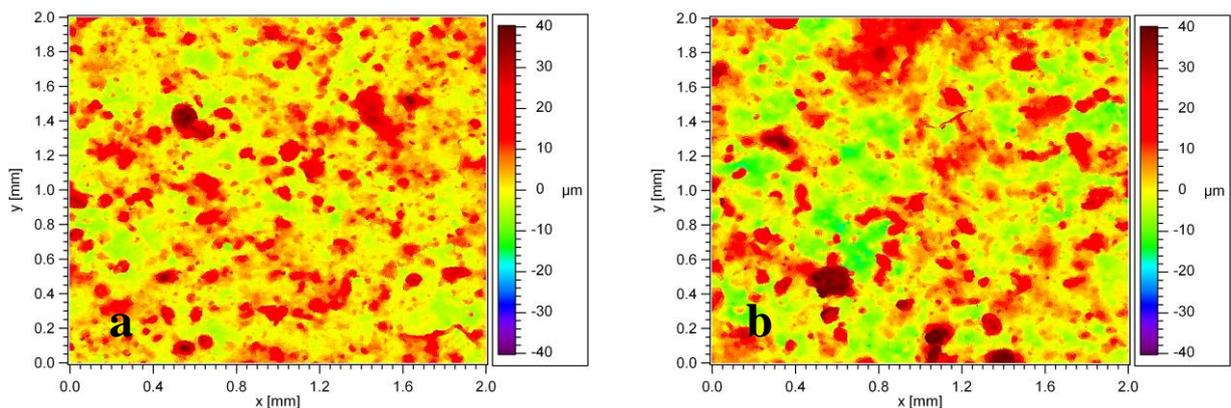
Für die Untersuchung der beschichteten bzw. lackierten Elastomerkomposite wurde zunächst die Topographie der beschichteten Elastomere mittels Weißlichtinterferometrie untersucht. Dabei wurden die glatte (s. Abb. 5.3 a) und glasgeperlte bzw. raue (s. Abb. 5.3 e) Oberfläche zum Beschichten ausgewählt. Die morphologischen Charakteristika aus den REM-Aufnahmen, die in Abb. 6.1 dargelegt sind, finden sich ebenfalls in den topographischen Aufnahmen, die aus weißlichtinterferometrischen Messungen erhalten wurden, wieder.

Wie anhand von Abb. 6.4 a zu erkennen ist, finden sich die in Abb. 6.1 dargestellten PTFE-Partikelstrukturen als dunkelrote Punkte wieder. Die Aufrauung der glasgeperlten SBR-PTFE-Oberfläche ist dadurch zu erkennen (s. Abb. 6.4 b), dass mehr tiefer liegende hellgrüne und mehr dunkelrote Bereiche (höher liegend) vorhanden sind.



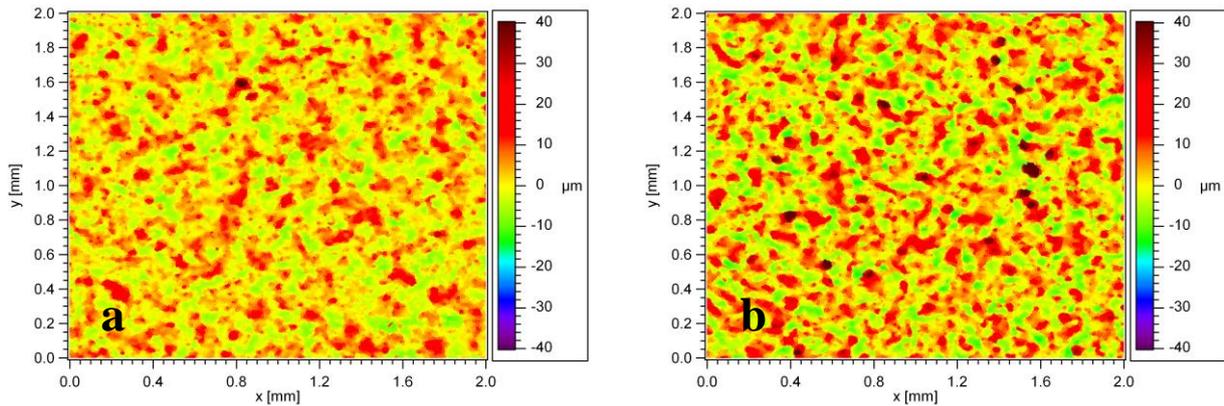
**Abb. 6.4** Mit PTFE-Lack beschichtete glatte (a) und raue (b) SBR-Oberfläche [236, 238]

Das Beschichten der rauhen SBR-Oberfläche mit Polysiloxan-Lack (s. Abb. 6.5 a und b) impliziert ebenfalls eine zusätzliche Aufrauung der Oberfläche. Die im Lack enthaltenen PTFE-Partikel mit einer Größe von ca. 5-50  $\mu\text{m}$  finden sich hier mit einer sehr unregelmäßigen Verteilung wieder (s. Abb. 6.1 und 6.3). Es hat möglicherweise eine Aggregation von Partikeln bei Applikation des Lacks stattgefunden.

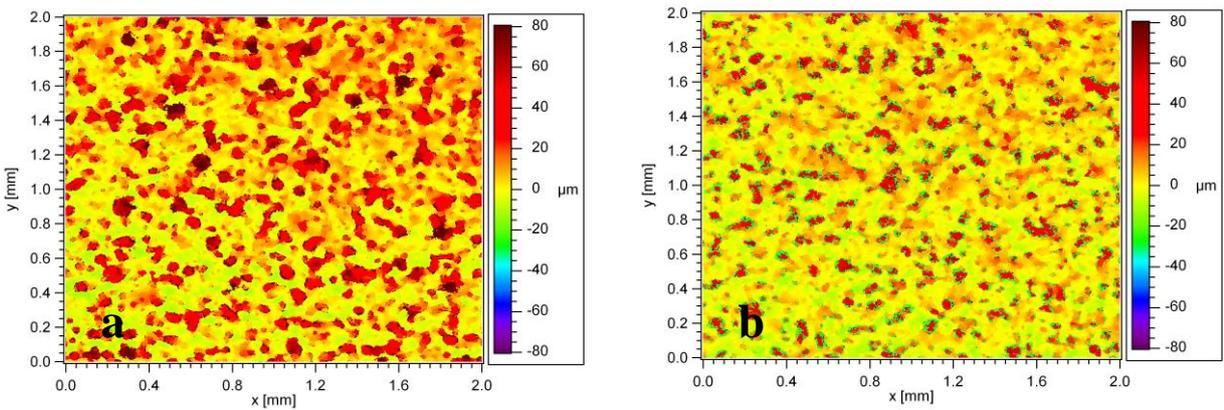


**Abb. 6.5** Mit Polysiloxan bzw. PDMS-Lack beschichtete glatte (a) und raue (b) SBR-Oberfläche [236]

Nach dem Auftragen des TPU-Lacks ist die größere Rauheit der lackierten rauhen SBR-Probe (s. Abb. 6.6 b) anhand der dunkelroten Punkte deutlich erkennbar. Hinsichtlich der PU-Probe (s. Abb. 6.7 a und b) ist hier das Gegenteil aufgetreten; durch den Lackauftrag ist die Probe glatter geworden, d. h. der Lack ist in die Kavitäten der rauhen Probe stärker eingedrungen und womöglich sind die Trocknungsinseln (s. Abb. 6.6 b) größer ausgebildet und unregelmäßiger auf der Oberfläche verteilt als auf der glatten Probe.



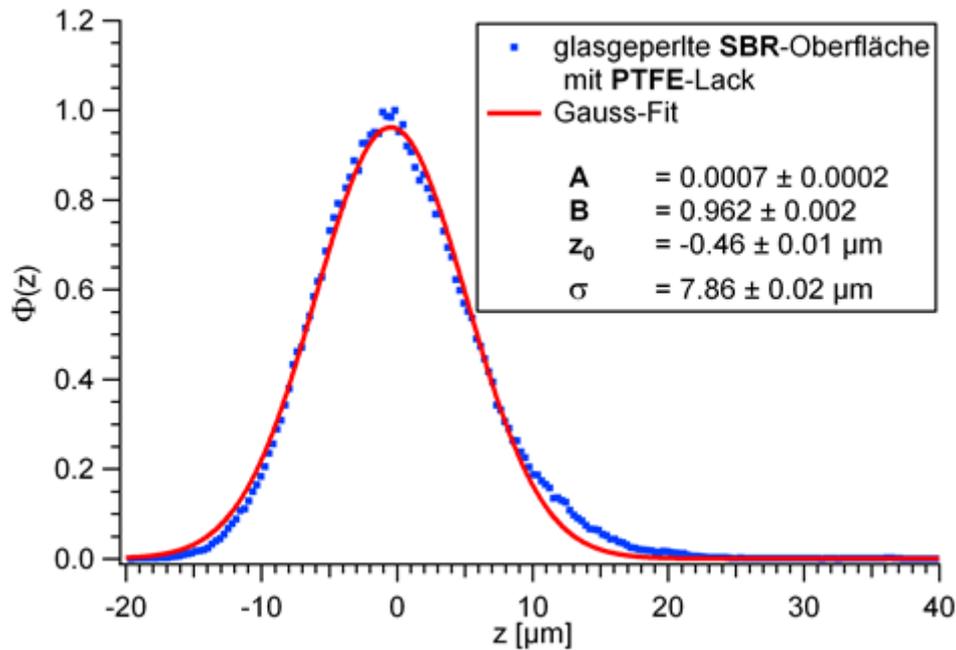
**Abb. 6.6** Mit TPU-Lack beschichtete glatte (a) und raue (b) SBR-Oberfläche



**Abb. 6.7** Mit PU-Lack beschichtete glatte (a) und raue (b) SBR-Oberfläche [236, 238]

Mittels weißlichtinterferometrischer Messungen konnten neben den topographischen Informationen und Höhenprofilen Standardabweichungen  $\sigma$  aus Histogrammen der  $z$ -Höhenwerte der Proben durch Anpassung einer Gauß-Verteilungsfunktion (s. Gl. 6.1) an die Messdaten erhalten werden [242]. Dies ist exemplarisch am Beispiel der glasgeperlten und mit PTFE-Lack beschichteten SBR-Oberfläche (s. Abb. 6.8) dargestellt. Dabei bezeichnen A und B Fitparameter und  $z_0$  den Mittelwert der entsprechenden Verteilung.

$$\phi(z) = A + B e^{-((z-z_0)/\sigma)^2} \quad (6.1)$$



**Abb. 6.8** Histogramm der Höhenunterschiede, aufgetragen gegen die z- Höhen der glasgeperlten bzw. rauen und mit PTFE-Lack beschichteten SBR-Oberfläche sowie der entsprechende Gauß-Fit

Im Folgenden wurde nun anhand unterschiedlich rauer beschichteter Elastomere untersucht, inwieweit Kontaktwinkelhysteresewerte, die ein Maß für die Rauheit und chemische Heterogenität einer Oberfläche darstellen [205, 219, 228, 246] mit Rauheitsfaktoren, wie  $R_a$ - und  $R_q$ - oder  $\sigma$ -Werten, korrelieren.

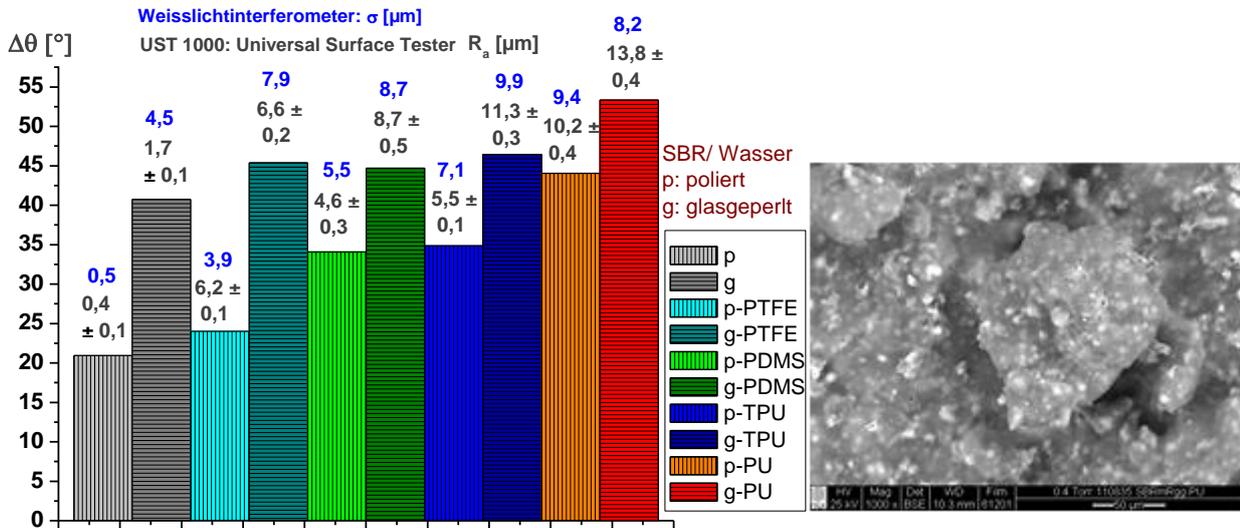
Bei rauen Proben, die mittels dynamischer Kontaktwinkelmessungen untersucht werden, tritt Kontaktwinkelhysterese auf, die als charakteristische Eigenschaft einer rauen Oberfläche angesehen werden kann [238]. Dabei unterscheidet man zwischen kinetischer und thermodynamischer Hysterese. Bei der kinetischen Hysterese finden Veränderungen, wie z. B. Quellung, an der Oberfläche des Festkörpers statt [220]. Dies ist aufgrund der großen Polaritätsunterscheide hier nicht zu erwarten. Rauheit und chemische Heterogenität beeinflussen hingegen die thermodynamische Hysterese (s. Kap. 4.4.3.4).

Die am Universal Surface Tester (UST®, Tastschnittgerät) ermittelten Mittenrauheitswerte  $R_a$ - und  $R_q$  (s. Kap. 9.2.2.3) sowie die  $\sigma$ -Werte des Weißlichtinterferometers (s. Kap. 9.2.2.2) der lackierten und unbeschichteten SBR-Proben wurden mit den Parametern aus den Kontaktwinkel-Hysteresewerten der Wilhelmy-Plattenmethode verglichen. Abb. 6.9 zeigt die Wasser-Kontaktwinkelhysteresewerte für glatte und raue SBR-Proben, die mit den vier unterschiedlichen Lacksystemen beschichtet wurden. Wasser wurde gewählt, weil es als polares Lösungsmittel mit der höchsten Oberflächenspannung von  $72 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-2}$  nur sehr geringe Wechselwirkungen mit der Lack- bzw. Polymeroberfläche aufweist [219].

Wie man in Abb. 6.9 erkennt, korrelieren die Rauheitswerte sehr gut mit den Hysteresewerten. Es ist auffällig, dass die  $\sigma$ -Werte in einigen Fällen deutlich höher liegen als die Ra-Werte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass einerseits beim UST® eine Scan-Linie von 40 mm gewählt und andererseits beim Weißlichtmessgerät eine Fläche von 4 mm<sup>2</sup> vermessen wurde. Damit unterscheiden sich die Messbereiche deutlich. Die teilweise diskutierte Deformation der Probe beim Tastschnittverfahren wirkt sich nicht auf das Rauheitsergebnis aus, wie Vergleichsmessungen zu optischen Verfahren zeigen.

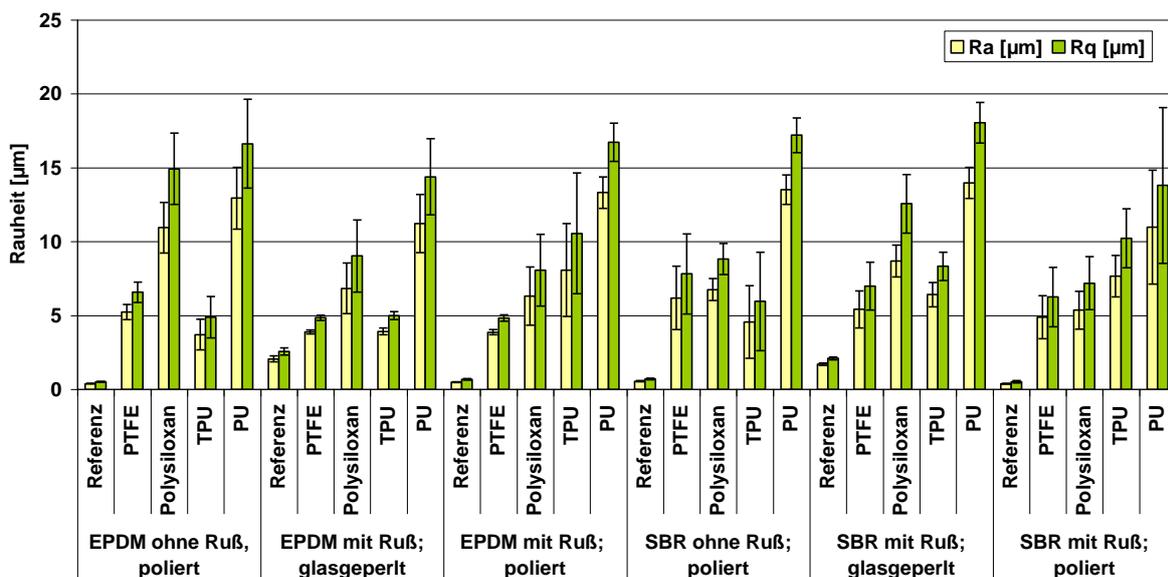
Im Rahmen von experimentellen Untersuchungen wurden gewöhnlich Hysteresewerte von ca. 10° oder mehr gefunden. Sehr oft werden sogar Werte über 50° gemessen [219, 247]. Im Fall der unbeschichteten rauen Probe ist der Wert für  $\Delta\theta$  um ca. 20° höher im Vergleich zur glatten Probe. Dies könnte auf Lufteinschlüsse zwischen der rauen Probe und dem Wasser zurückzuführen sein, was anhand von numerischen Simulationen gezeigt wurde [213]. Durch die Applikation der Lacke auf den rauen Proben erhöhen sich die Hysteresewerte und Rauheitsparameter für fast alle Lacke. Die Hysteresewerte der rauen lackierten Proben liegen im Vergleich zu der rauen Referenzprobe um 4 - 10° höher. Dabei liegen die Standardabweichungen des Fortschritt- und Rückzugswinkels zwischen 0,5 und 2,3°. Dies liegt im Rahmen der Messunsicherheit und ist als sehr gut reproduzierbar einzustufen [247, 248]. Die Lacke nivellieren die Unebenheiten des rauen Untergrunds folglich nur zum Teil. Da sogar Unebenheiten im nm-Bereich zur Kontaktwinkelhysterese beitragen können, gibt es keine generellen Kriterien wie glatt eine Oberfläche sein muss, damit die Oberflächenrauheit keinen Einfluss auf den Kontaktwinkel hat [249, 250].

Wie zu erwarten sind die Hysteresewerte bei den raueren Proben des TPU- und PU-Lacks deutlich höher als bei den beiden restlichen Lacken, die beide Fluor enthalten. Die inselartigen Strukturen der PU-lackierten Probe (s. Abb. 6.7 a und b) sind deutlich rauer gegenüber den unlackierten Elastomerproben (s. Abb. 5.3 a und 5.3 e) und man benötigt eine größere Fläche, wie sie bei den Wilhelmy-Messungen berücksichtigt wurde, um die wenigen, aber deutlich größer ausgebildeten Bereiche zu erfassen. Die REM-Aufnahme (BSE-Aufnahme) der rauen PU-Probe (s. Abb. 6.9 b rechts und Abb. 6.7 b) zeigt exemplarisch eine sehr große Insel-Struktur bei gleichzeitig gut ausgefüllten Kavitäten. Im Gegensatz dazu sind diese Strukturen und damit die Hysteresewerte bei der glatten PU-Probe deutlich kleiner (s. Abb. 6.7 a).



**Abb. 6.9** Kontaktwinkelhysterese  $\Delta\theta$  der untersuchten Lacke und gemessene  $\sigma$ - und Mittenrauwerte  $R_a$  für Wasser (links), REM-Aufnahme (Materialkontrast: BSE-Aufnahme) der rauen PU-Oberfläche (rechts) [238, 243]

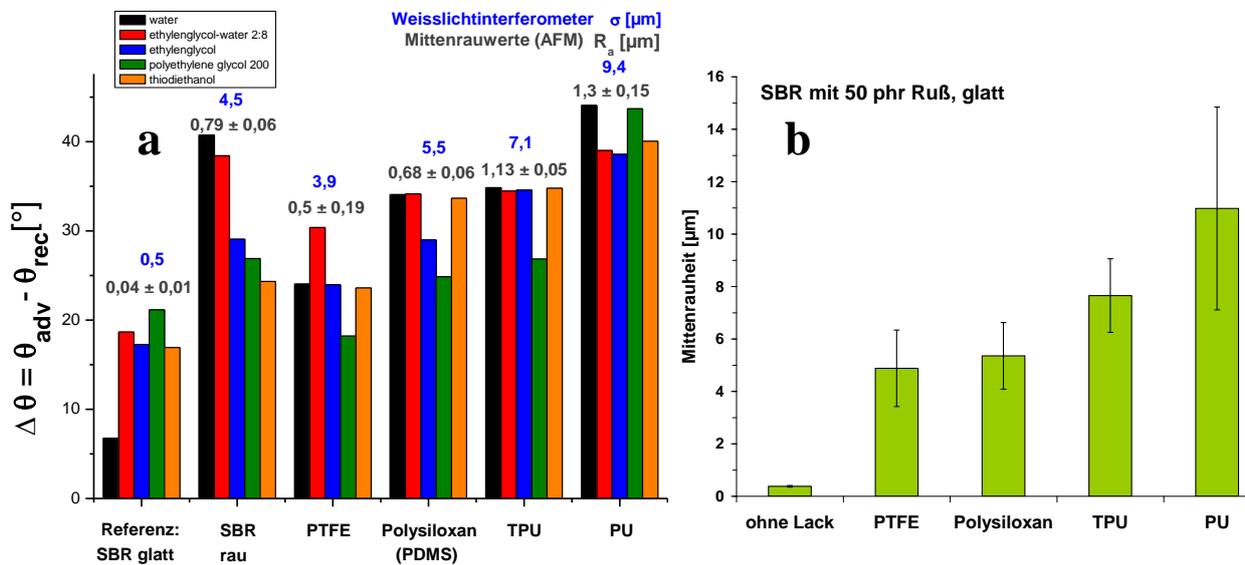
Die  $R_a$ -Werte am UST<sup>®</sup> wurden mittels Tastschnittverfahren in einem Scan-Bereich von 40 mm ermittelt. Beim Tastschnittverfahren wird mit einer konstanten Kraft und Geschwindigkeit die Oberfläche der Probe mit einem Diamanttaster abgefahren und somit ein Oberflächenprofil bestimmt. Abb. 6.10 zeigt die berechneten Mittenrauwerte  $R_a$  der unlackierten und lackierten Elastomere. Die Werte der gemessenen Elastomere zeigen, dass die Rauheiten der lackierten Proben deutlich über denen der unlackierten Elastomere liegen. Die Standardabweichungen können auf den manuellen Lackauftrag zurückgeführt werden.



**Abb. 6.10** Mittenrauwert  $R_a$  ermittelt am UST 1000<sup>®</sup> mittels Tastschnittverfahren [236]

Die am Rasterkraftmikroskop (AFM) und Universal Surface Tester (UST<sup>®</sup>, Tastschnittgerät) ermittelten Mittenrauheitswerte  $R_a$  sowie die  $\sigma$ -Werte des Weißlichtinterferometers der lackierten und unbeschichteten SBR-Proben wurden mit den Parametern aus den Kontaktwinkel-Hysteresewerten der Wilhelmy-Plattenmethode verglichen.

Wie man in Abb. 6.11 erkennt, korrelieren die Rauheitswerte sehr gut mit den Hysteresewerten. Es ist auffällig, dass die  $\sigma$ -Werte deutlich höher liegen als die  $R_a$ -Werte. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass man durch die Wahl eines kleineren Scan-Bereichs beim Rasterkraftmikroskop ( $50 \times 50 \mu\text{m}$ ), im Vergleich zu  $2 \times 2 \text{ mm}$  beim Weißlichtmessgerät, Mikrorauheiten besser bestimmen kann. Im Gegensatz dazu stehen die  $\sigma$ -Werte, mit welchen man makroskopisch raue Bereiche besser beschreiben kann. Die  $R_a$ -Werte, welche mittels Tastschnittverfahren am UST<sup>®</sup> mit einer Scan-Linie von 40 mm ermittelt wurden, bestätigen die erhaltenen Werte vom Weißlichtinterferometer (s. Abb. 6.11 a), wengleich die Standardabweichung bei der PU-Probe sehr groß ist. Wie zu erwarten sind die Hysteresewerte bei den raueren Proben des TPU- und PU-Lacks deutlich höher als bei den beiden restlichen Lacken, die beide Fluor enthalten (s. Abb. 6.7 a). Dieser Trend ist für alle Lösungsmittel zu verzeichnen, jedoch nehmen die Hysteresewerte für die lackierten Proben mit abnehmender Polarität von Wasser nach Thiodiethanol nicht so deutlich ab wie es bei der rauen SBR-Probe der Fall ist. Dies ist neben der Polarität auf die sehr regelmäßig raue Oberfläche zurückzuführen [236].

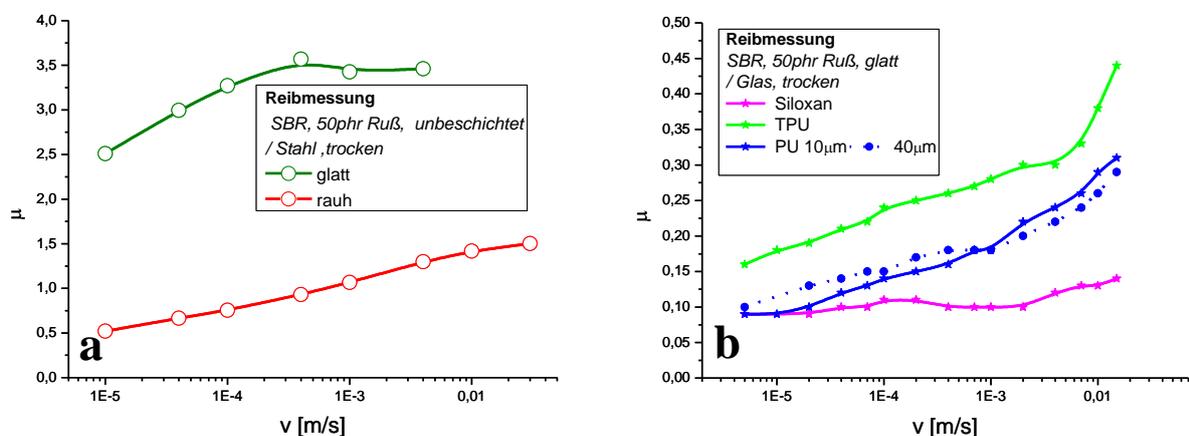


**Abb. 6.11** Kontaktwinkelhysterese der untersuchten Lacke und gemessene  $\sigma$ - und Mittenrauwerte  $R_a$  (a) und Mittenrauwert ermittelt am UST<sup>®</sup> (b) [236, 243]

## 6.4 Stick-Slip-Verhalten von beschichteten Elastomeren

Die meisten Reibmessungen im Rahmen des AiF-Projektvorhabens „Stick-Slip“ (Kurzbezeichnung) wurden trocken durchgeführt, so dass der Effekt reiner Adhäsionsreibung neben der Überlagerung durch den Hystereseanteil bestimmt wurde. Teilweise wurde auch Reibung auf nassen Oberflächen (mit 5 Vol.-% Tensidlösung aus haushaltsüblichem Spülmittel) bestimmt. An dieser Stelle wird auf den Bericht verwiesen [236]. Die Reibmessungen wurden hauptsächlich am Tribometer (s. Kap. 9.5.2) und ergänzend an der Zwick-Universal-Prüfmaschine (s. Kap. 9.5.1) sowie am Friction-Peel-Tester (s. Kap. 9.5.3) vorgenommen.

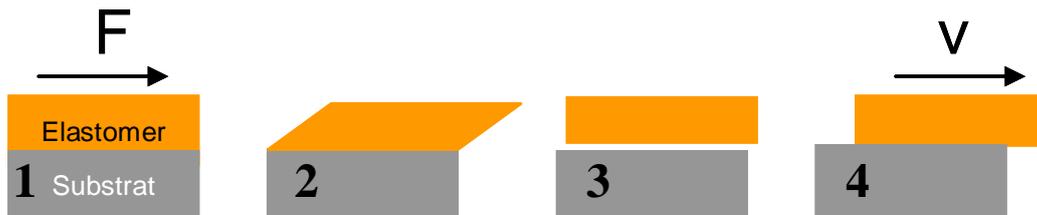
Ohne Beschichtung zeigen sich in glatten Proben nennenswerte bis erhebliche Stick-Slip-Effekte, die je nach Substrat und Füllgrad in Stärke und Frequenz variieren. Auf Blech ist die Amplitude besonders hoch und bewirkt eine große Sprunglänge. Die Reibung steigt bei Abwesenheit von Stick-Slip mit der Geschwindigkeit; sie ist auf lackiertem Blech am höchsten, auf Stahl am niedrigsten, Glas liegt in der Mitte. Durch Benetzung der Oberfläche mit Tensidlösung sinkt die Reibung stark ab, der Einfluss des Substrats wird geringer und Stick-Slip wird verhindert. Dies lässt sich ebenso durch eine geeignete Oberflächenstrukturierung (Abb. 6.12 a) erreichen, indem statt glatten sehr raue Proben verwendet werden. Rußfüllung verringert bei unbeschichteten Proben die Reibung.



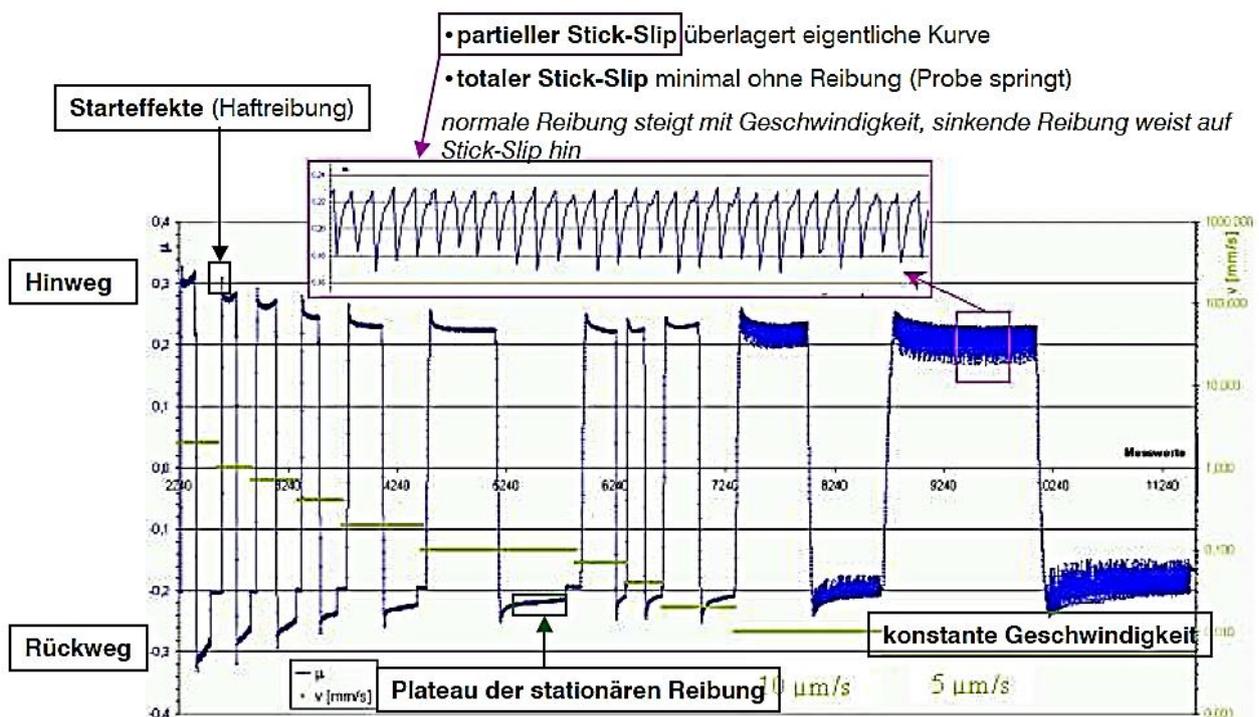
**Abb. 6.12** Reibwerte rauer und glatter unbeschichteter Proben auf trockenem Stahl (a) und glatter beschichteter Proben auf trockenem Glas (b). Die Untersuchungen wurden an der Zwick-Universal-Prüfmaschine durchgeführt [236].

Nahezu unabhängig vom Füllstoffgehalt sinkt die Reibung über den gesamten Geschwindigkeitsbereich drastisch durch Beschichtung der Proben. Abb. 6.12 (rechts) zeigt die Effektivität der einzelnen Beschichtungstypen. Die Variation der Beschichtungsdicken stellt keinen nennenswerten Unterschied dar. Einige Beschichtungen (vor allem PTFE) reagieren sensibel auf mechanische Belastung.

Auch Stick-Slip-Effekte, also der zyklische Wechsel zwischen Haften, Verspannen, Trennen und Gleiten (Abb. 6.13), konnten durch Beschichtung deutlich verringert werden. Vor allem auf Blech trat er jedoch für kleine Geschwindigkeiten mit verringerter Amplitude weiterhin auf, wie in Abb. 6.14 dargestellt. Im Ausschnitt erkennt man, wie periodisch die Reibkraft ansteigt und bei einem kritischen Wert das Gleiten einleitet. Die Länge des Gleitens hängt von der Reibgeschwindigkeit ab und korreliert mit der Amplitude, indem bei geringsten Reibgeschwindigkeiten die höchsten Amplituden und Zeiträume von einem Ruckgleiten zum nächsten auftreten.

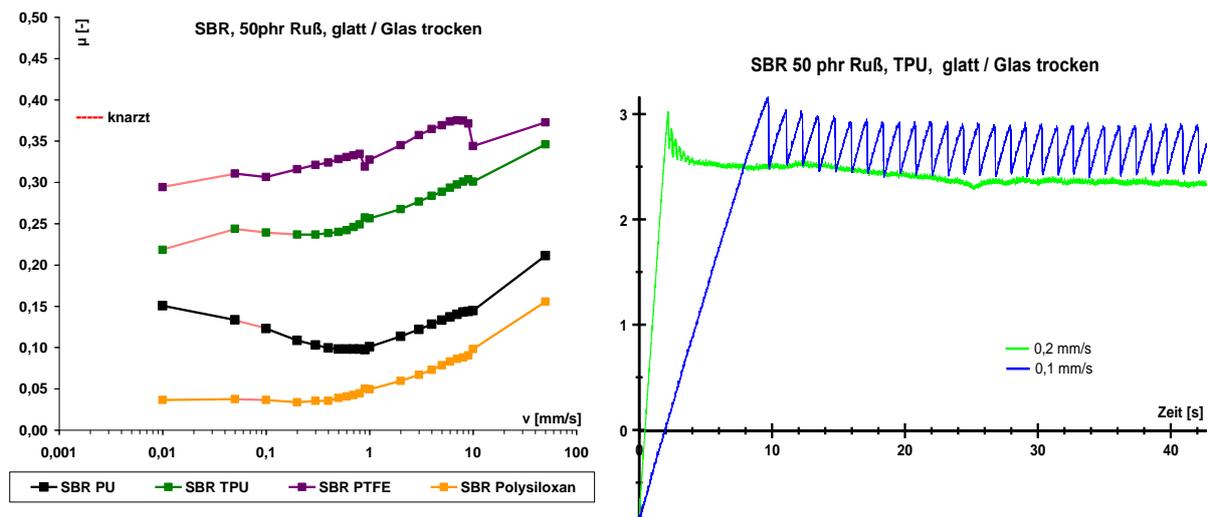


**Abb. 6.13** Schematische Darstellung des Stick-Slip ( $F$ : Kraft;  $v$ : Geschwindigkeit) als zyklischer Wechsel von Haften (1), Verspannen (2), Trennen (3) und Gleiten (4) [236]



**Abb. 6.14** Tribometer-Reibkurven von TPU-beschichtetem SBR ohne Ruß auf trockenem Blech. Eingezeichnet ist neben den Reibkräften (blau) auch die Reibgeschwindigkeit (grün). Für 5 µm/s ist deutlich Stick-Slip zu erkennen, der im Ausschnitt vergrößert dargestellt ist [236, 251]

In Abb. 6.15 a sind die Reibkräfte von lackierten SBR-Proben in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit beispielhaft dargestellt. Stick-Slip tritt vorwiegend bei niedrigen Geschwindigkeiten auf (rot, unterbrochene Linie), bei höheren Geschwindigkeiten gleiten die Reibpartner stabil, wobei sich der Reibkoeffizient mit zunehmender Geschwindigkeit leicht erhöht. Abb. 6.15 b zeigt die dazugehörige Einzelmessung bei einer definierten, konstanten Kraft. Die Höhe der Amplitude kann als Maß für die Intensität des Stick-Slip herangezogen werden.



**Abb. 6.15** Reibkurve beschichteter Elastomere auf Glas (links) und Einzelmessung beim Reibversuch bei konstanter Kraft (rechts). Als Gerät wurde der Friction-Peel-Tester eingesetzt [236].

## 6.5 Reibuntersuchungen auf Blech, Stahl und Glas

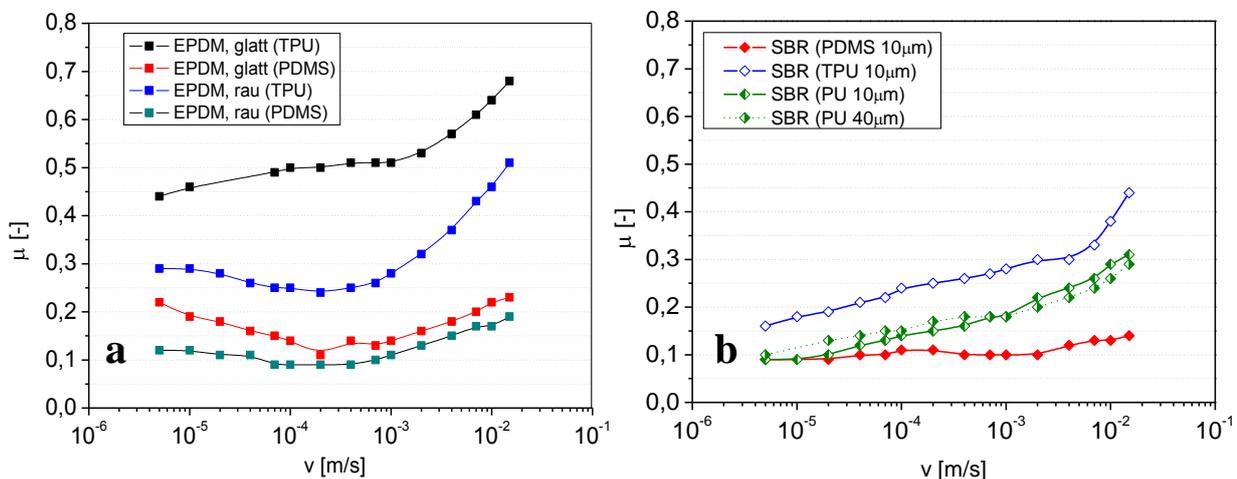
### 6.5.1 Tribometrische Untersuchungen: Einfluss der Beschichtung

Die Reibmessungen (Tribometer) wurden im trockenen Zustand durchgeführt, so dass der Effekt reiner Adhäsionsreibung neben der Überlagerung durch den Hystereseanteil bestimmt wurde. Ohne Beschichtung zeigen sich in glatten Proben nennenswerte bis erhebliche Stick-Slip-Effekte (vgl. Kap. 6.4), die je nach Substrat und im ungefüllten oder gefüllten Zustand in Stärke und Frequenz variieren. Auf Blech ist die Amplitude besonders hoch und bewirkt eine große Sprunglänge. Die Reibung steigt bei Abwesenheit von Stick-Slip mit der Geschwindigkeit; sie ist auf lackiertem Blech am höchsten, auf Stahl am niedrigsten, Glas liegt in der Mitte. Durch Benetzung der Oberfläche mit Tensidlösung sinkt die Reibung stark ab, der Einfluss des Substrats wird geringer und Stick-Slip wird verhindert [252]. Dies lässt sich ebenso durch eine geeignete Oberflächenstrukturierung erreichen, indem statt glatte sehr raue Proben verwendet werden (s. Abb. 6.12 a). Abb. 6.16 a zeigt, dass eine raue Elastomeroberfläche für eine TPU- und PDMS-Beschichtung den Reibwert jeweils verringert.

Diese Verringerung ist bei der PDMS-Beschichtung in nur sehr geringem Maße festzustellen. Rußfüllung verringert bei unbeschichteten Proben die Reibung ([238, 244]).

Nahezu unabhängig vom Füllstoffgehalt sinkt die Reibung über den gesamten Geschwindigkeitsbereich drastisch durch Beschichtung der Proben. Abb. 6.16 b zeigt die Effektivität der einzelnen Beschichtungstypen. Die Variation der Beschichtungsdicken stellt keinen nennenswerten Unterschied dar. Einige Beschichtungen (vor allem PTFE) reagieren empfindlich auf mechanische Belastung ([236, 238]).

Stick-Slip-Effekte konnten durch Beschichtung deutlich verringert werden. Vor allem auf Blech traten diese jedoch für kleine Geschwindigkeiten mit verringerter Amplitude weiterhin auf [238].



**Abb. 6.16** Reibwerte rauher und glatter beschichteter EPDM-Proben (mit Ruß gefüllt, a) und glatter beschichteter Proben (b). Es wurde jeweils Glas als Substrat verwendet [177, 238]. Die Schichtdicken in Abb. 6.16 b beziehen sich auf nominelle Schichtdicken.

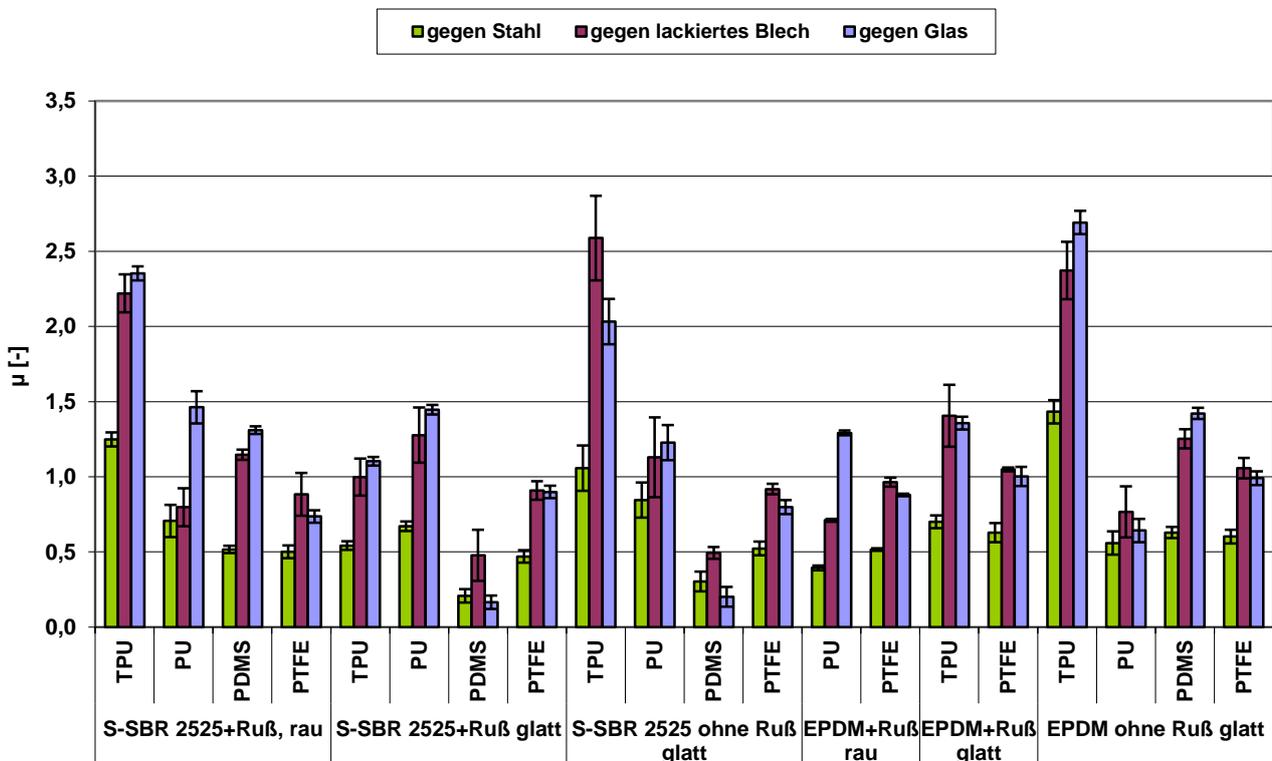
## 6.5.2 Bestimmung der Reibkoeffizienten mittels Friction Peel Tester und Tribometer

Die stärkste Reibung ergibt sich auf lackiertem Blech. Dabei zeigen verschiedene Arten von Lackierungen vergleichbare Effekte. Etwas geringere Reibung herrscht auf Glas vor. Die geringste Reibung findet sich auf Stahlplatten wieder, wobei rauher Stahl geringfügig weniger Reibung aufweist als glatter, weil die Rauheit der Substratoberfläche die wahre Kontaktfläche minimiert, was zu einer Verringerung der Adhäsionsreibung führt. Adhäsion ist auch der entscheidende Aspekt bei extrem glatten und damit reibintensiven Glas- und lackierten Blechoberflächen. Neben der Oberflächenstrukturierung spielt auch die Oberflächenenergie

der beiden Reibpartner eine Rolle [236, 251], was im Fall von Glas zur Minimierung des Reibwertes gegenüber den lackierten Blechen führt. Dazu kommt, dass die Lackierung anders als Glas und Stahl nicht starr reagiert. Trotz mancher Unterschiede im Detail gilt die Abfolge der Substrate, was die Reibwerte betrifft, sowohl für SBR als auch für EPDM und das für alle Beschichtungstypen, wie Abb. 6.17 zeigt. Die Abfolge wird lediglich von Polysiloxan (PDMS) nicht eingehalten. Die Reibwerte dieser Proben, gemessen gegen Stahl, sind niedriger als gegen Glas.

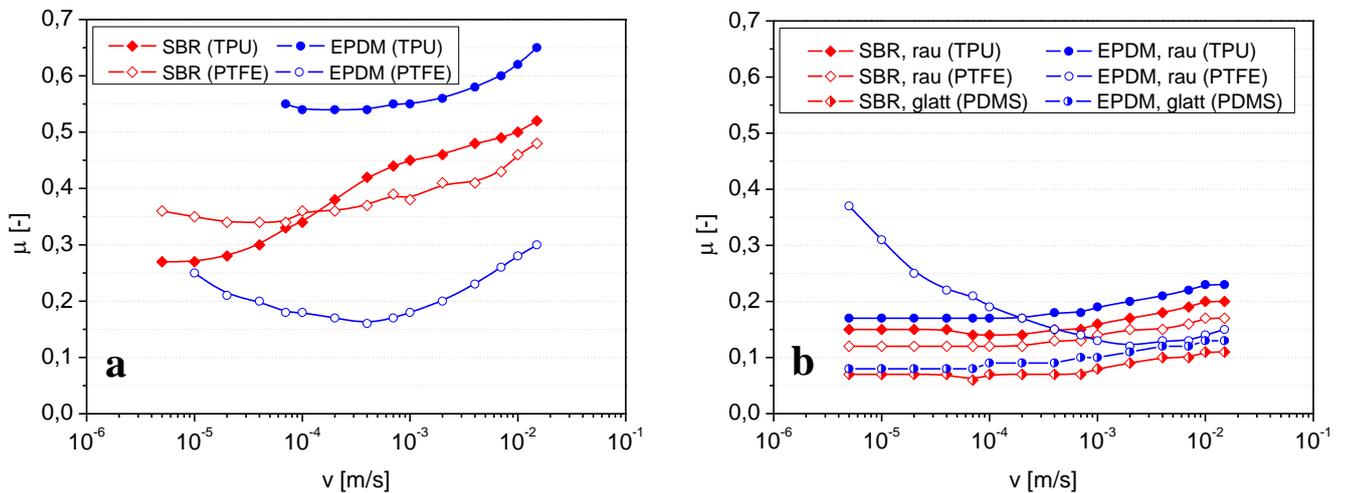
Der Einfluss der Substrate kam auch bei den Reibversuchen am FPT bei definierter Geschwindigkeit zum Ausdruck. Die höchsten Reibkräfte wurden sowohl gegenüber Blech als auch gegenüber Glas erreicht, wobei dabei die Messung gegen Glas meist eine niedrigere Reibung aufwies. Die Messungen gegen Stahl erzeugten die geringste Reibung.

Unabhängig vom Substrat verursachen die mit Polysiloxan beschichteten Proben in der Regel die geringsten Reibwerte. Die Reibwerte der restlichen Lacke sind abhängig vom Substrat, wobei die mit TPU und die mit PTFE lackierten Proben eher die größten Reibwerte herbeiführten (s. Abb. 6.17).



**Abb. 6.17** Vergleich der Gleitreibkoeffizienten, ermittelt gegen verschiedene Substrate am Friction Peel Tester [244]

Abb. 6.18 zeigt die Abhängigkeit der mittels Tribometer erhaltenen Reibkoeffizienten von der Geschwindigkeit der beschichteten glatten und rauen SBR- und EPDM-Proben und deren Verhalten auf Blech (s. Abb. 6.18 a) und Stahl (s. Abb. 6.18 b). Generell lässt sich sagen, dass SBR etwas weniger Reibung verursacht als EPDM, bei rauen ebenso wie bei glatten Probenoberflächen. Ursache sind zum einen die unterschiedlichen viskoelastischen Eigenschaften der Stoffe, leicht erkennbar an der erhöhten Glasübergangstemperatur von SBR gegenüber EPDM, zum anderen die Unterschiede in der Oberflächenenergie, die besonders im Zusammenspiel mit lackierten Blechen zum Vorschein treten. Die tribometrisch ermittelten Reibwerte stimmen sehr gut mit den Werten des Friction Peel Testers überein. Dies kann man gut anhand der rauen Probe erkennen, bei der mit TPU beschichtete Elastomerproben deutlich höhere Reibkoeffizienten aufweisen als es bei der PTFE-Beschichtung. Auch im Fall der Messung auf trockenem Stahl sind die Reibkoeffizienten bezüglich der TPU-Beschichtung deutlich größer im Vergleich zu den mit PTFE lackierten Proben.

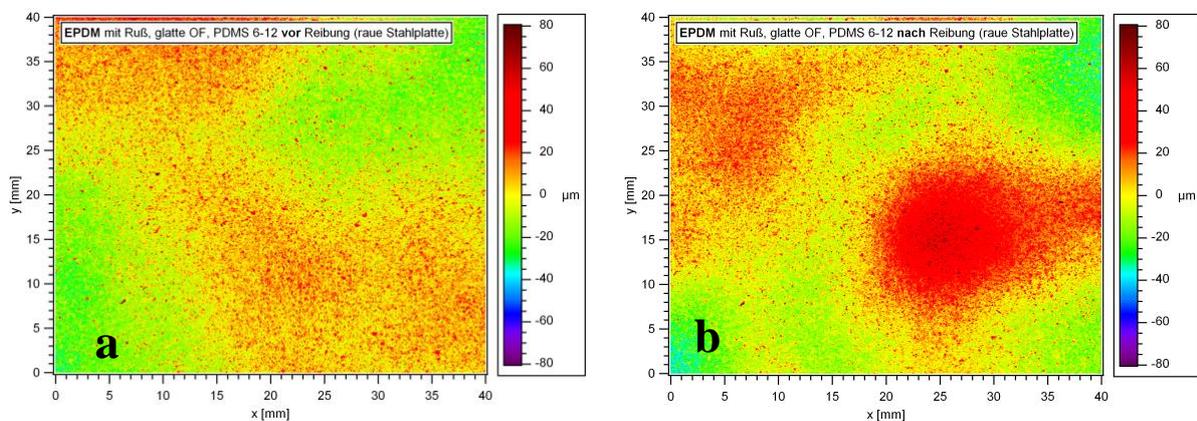


**Abb. 6.18** Reibwerte rauer beschichteter Proben von SBR und EPDM auf trockenem Blech (a) und rauer und glatter beschichteter Proben beider Elastomere auf trockenem Stahl (b) [177, 244]

## 6.6 Abriebuntersuchungen an beschichteten Kompositen

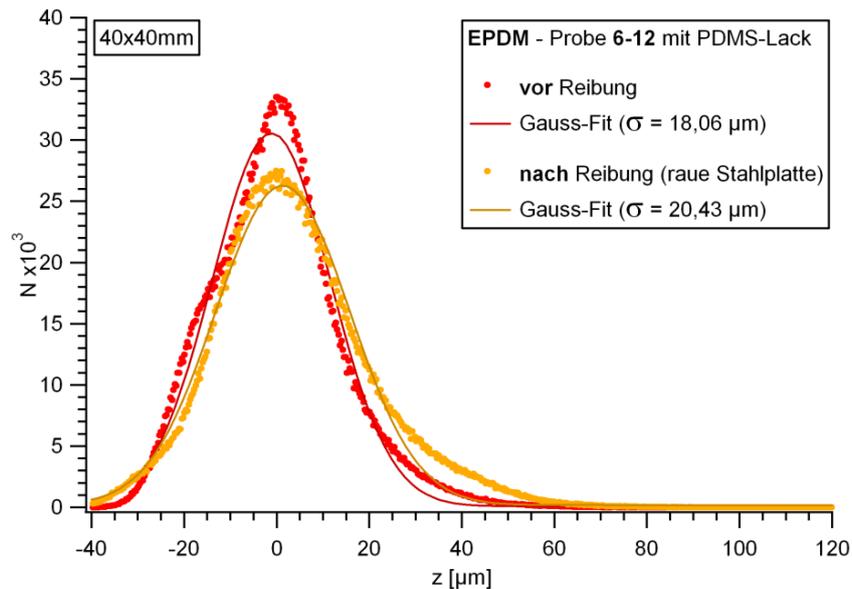
Bei vielen tribologischen Systemen muss bei der anfänglichen Bewegung eines Reibungskörpers wegen der starken Verzahnung der Elastomeroberfläche mit dem Substrat zunächst die Haftreibung überwunden werden, die im Unterschied zur Gleitreibung deutlich höhere Werte aufweist. Damit verbunden sind Ausbrüche, die sich an der Oberfläche der Elastomeroberfläche manifestieren und zum vorzeitigen Ausfall des entsprechenden Bauteils führen können [174]. Um dies zu verhindern, werden u. a. beschichtete Elastomere eingesetzt. Um den Abrieb von beschichteten Elastomerkompositen zu untersuchen, wurde eine EPDM-

Probe mit glatter Oberfläche, die nach Gasphasenfluorierung -zur Verbesserung der Haftung- mit dem sog. PDMS-Lack, der neben dieser Gleitlackkomponente (Polysiloxan) PTFE-Partikel enthält, ausgewählt (s. Abb. 6.1). Diese konnten, ebenso wie die Gleitlackkomponente, mittels REM-EDX, ATR-IR- (s. Abb. 6.3) und XPS-Untersuchungen (s. Tab. 6.3 und 6.4) nachgewiesen werden. Diese Probe wurde ausgewählt, da sich diese Partikel bei gleichzeitiger Wahl einer rauen Stahlplatte als Substrat möglicherweise leichter abreiben lassen als andere Teile von rauen Erhebungen der lackierten Oberflächen. Zunächst wurde die PDMS-EPDM-Probe ohne Zusatzgewicht, d. h. analog zu den in Kap. 6.5 behandelten Proben, am Tribometer untersucht (s. Kap. 9.5.2). In Abb. 6.19 sind die weißlichtinterferometrischen Aufnahmen vor und nach Abrieb der ausgewählten Probe dargestellt. Vor Abrieb betragen die Höhenunterschiede ca. 40-45  $\mu\text{m}$ ; nach Abrieb liegen sie bei ca. 80  $\mu\text{m}$ . Es fällt auf, dass sich die Größe und der Durchmesser der Partikel, der bei ca. 50-60  $\mu\text{m}$  liegt (s. Abb. 6.1), nach Abrieb nicht wesentlich verändert werden.



**Abb. 6.19** Weißlichtinterferometrische Aufnahmen vor (a) und nach (b) den Abriebuntersuchungen ohne Zusatzgewicht

Um die Auswirkungen der Abriebuntersuchungen abschätzen zu können, wurden Histogramme berechnet. In Abb. 6.20 sind die Histogramme der Höhenunterschiede, aufgetragen gegen die z- Höhen der glatten und mit PDMS-Lack beschichteten EPDM-Oberfläche sowie der entsprechende Gauß-Fit vor und nach Abrieb der Elastomeroberfläche dargestellt.

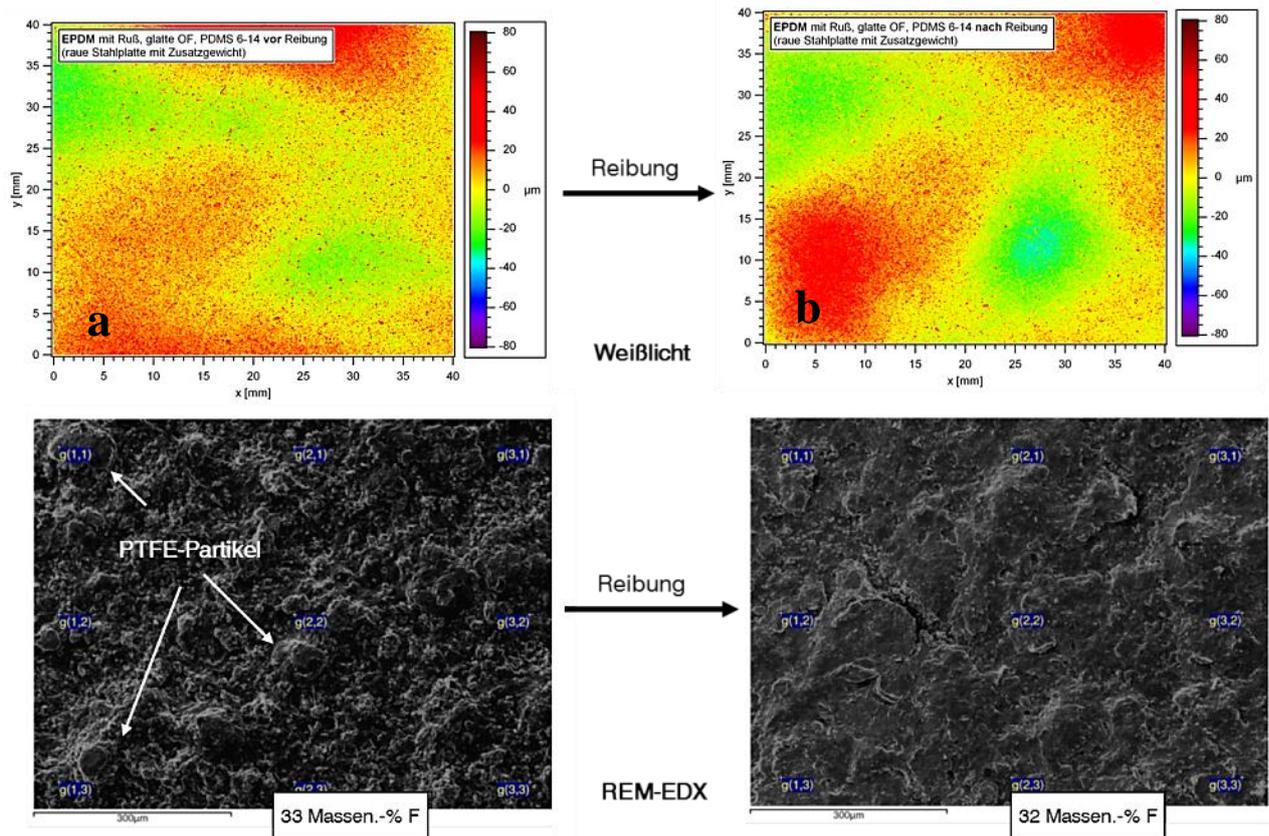


**Abb. 6.20** Histogramme der Höhenunterschiede, aufgetragen gegen die  $z$ -Höhen der glatten und mit PDMS-Lack beschichteten EPDM-Oberfläche sowie der entsprechende Gauß-Fit vor und nach Abrieb der Elastomeroberfläche

Es ist hierbei zu erkennen, dass sich die  $\sigma$ -Werte nach der Reibung auf dem Substrat erhöhen und die Verteilung insgesamt breiter wird.

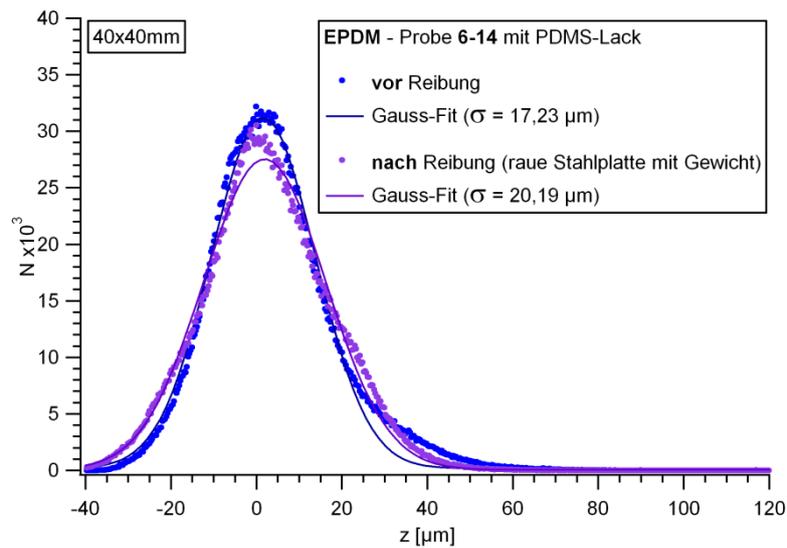
Des Weiteren wurde -im Unterschied zu den in Kap. 6.5 verwendeten Proben- ein Zusatzgewicht verwendet um die Beschichtung einer stärkeren Belastung auszusetzen (s. Kap. 9.5.2). Nach der Abriebuntersuchung erkennt man in Abb. 6.21, dass die Höhenunterschiede (s. Abb. 6.21 b) auf der Probe noch größer werden. Es ist ein maximaler Höhenunterschied von ca. 80  $\mu\text{m}$  festzustellen. Anhand der REM-Aufnahmen zeigt sich, dass die PTFE-Partikel, die größer als ungefähr 30  $\mu\text{m}$  sind, abgerieben werden und die kleineren in der Matrix verbleiben. Der mittels EDX ermittelte Fluor-Anteil auf der Probe bleibt nahezu konstant. Demzufolge hat nur in geringem Umfang abrasiver Verschleiß stattgefunden; dies bedeutet, dass die beschichteten Elastomerkomposite ihre Funktionsfähigkeit zur Reduzierung von Reibung beibehalten.

## 6. Beschichtung von Elastomeren mit Gleitlacken



**Abb. 6.21** Weißlichtinterferometrische (oben) und REM-EDX-Aufnahmen (unten) vor (a) und nach (b) den Abriebuntersuchungen mit Zusatzgewicht (s. Kap. 9.4.2)

Die Verwendung eines Zusatzgewichtws impliziert ebenfalls eine Verbreiterung der Kurve bei dem Histogramm (s. Abb. 6.22). Des Weiteren zeigt sich, dass die Änderung von  $\sigma$  bei der wenig (s. Abb. 6.19 und 6.20) und stark abgeriebenen Probe (s. Abb. 6.21 und 6.22) ungefähr gleich groß ist.



**Abb. 6.22** Histogramme der Höhenunterschiede, aufgetragen gegen die  $z$ - Höhen der glatten und mit PDMS-Lack beschichteten EPDM-Oberfläche sowie der entsprechende Gauß-Fit vor und nach Abrieb der Elastomeroberfläche. Es wurde ein Zusatzgewicht verwendet (s. Kap. 9.5.2).



## 7. Oberflächenveredelung durch Sol-Gel-Technik

In diesem Kapitel werden neue Erkenntnisse, die u. a. im Rahmen des AiF-Projekts „Reduzierung von Reibung und Verschleiß technischer Bauteile aus Kunststoff oder Kautschuk durch Oberflächenveredelung mittels wasserfreier Sol-Gel Technik“ gewonnen wurden, vorgestellt. Zunächst wird auf die Herstellung der Polyalkoxysiloxan-Elastomerkomposite (kurz: PAOS-Komposite) eingegangen. Dabei wird zum Einen die Synthese und Modifizierung von PAOS behandelt und zum Anderen die Erzeugung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -PAOS-Oberflächenstrukturen thematisiert. Anschließend werden anhand der PAOS-Komposite Material- und Oberflächenanalysen durchgeführt. Weiterhin wird der Einfluss des PAOS-Gehalts und der Temperungsdauer auf die Oberflächenenergie untersucht. Ferner werden die Dispersion der Proben und die mechanischen Eigenschaften untersucht. Darüber hinaus sollen tribometrische Untersuchungen auf verschiedenen Substraten, wie Glas und Stahl durchgeführt werden. Abschließend werden die Ergebnisse der Abriebuntersuchungen vorgestellt.

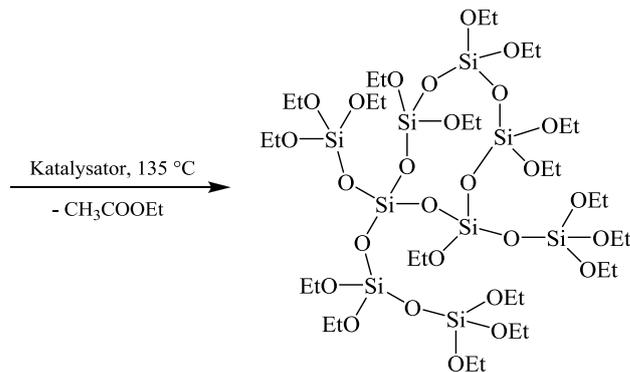
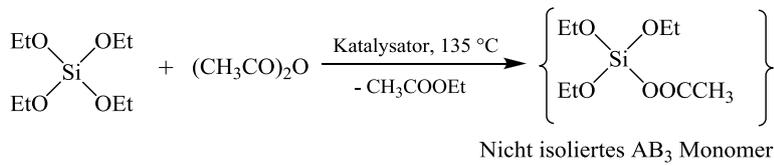
### 7.1 Herstellung der PAOS-Elastomerkomposite

#### 7.1.1 Synthese und Modifizierung von PAOS

Im Rahmen der Arbeiten von Jaumann wurde die Herstellung von Ethylsilikaten über die Kondensation von Monomeren des  $\text{AB}_3$ -Typs untersucht [253]. Als Ergebnis wurde Polyalkoxysiloxan (PAOS) erhalten, das hoch verzweigt ist.

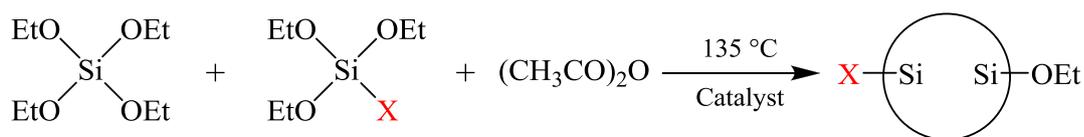
Die Synthese des unmodifizierten  $\text{SiO}_2$ -Precursorpolymers PAOS erfolgte, anders als bei der klassischen Stöber-Synthese [254] in einer Eintopf-Reaktion aus Tetraethoxysilan (TEOS) und einem leichten Überschuss Essigsäureanhydrid in Gegenwart des Katalysators Tetraethyltitanat bezogen auf TEOS unter Ausschluss von Wasser (s. Abb. 7.1). Als Zwischenstufe der Kondensation wird ein nicht isoliertes  $\text{AB}_3$ -Monomer erhalten. Durch eine nachträgliche Behandlung wurden alle flüchtigen Bestandteile vollständig aus dem erhaltenen Precursorpolymer entfernt. Zhu et al. beschreiben den Mechanismus detailliert [255].

PAOS stellt im Unterschied zu den Ethylsilikaten ein  $\text{SiO}_2$ -Precursorpolymer mit einem herausragenden Eigenschaftsprofil dar. Da jegliche OH-Gruppen fehlen, ist PAOS eine hydrophobe Flüssigkeit, die eine geringere Viskosität aufweist als vergleichbare lineare Moleküle. Dies kann auf den hohen Verzweigungsgrad zurückgeführt werden. Ein weiterer Grund ist die sehr hohe Stabilität gegen Gelierung, wenn das Produkt gelagert wird. Weitere Eigenschaften sind: Gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln, die Möglichkeit der *in situ* Reaktion zu  $\text{SiO}_2$  und eine leichte Modifizierbarkeit [256]. Bezüglich der Herstellung und Charakterisierung der PAOS-Suspensionen wird an dieser Stelle auf die folgenden Literaturstellen verwiesen [257, 258].



**Abb. 7.1** Reaktionsschema für die Synthese von PAOS über die Acetoxy-Route (Eintopfreaktion) [255]

Modifizierungen, die zur Anpassung der Verträglichkeit zwischen PAOS und Polymer bzw. zwischen flüssigem PAOS und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln durchgeführt wurden, basieren entweder auf Kokondensation mit entsprechenden Silanen (Abb. 7.2) oder auf Umesterung von PAOS mit geeigneten Alkoholen [257].

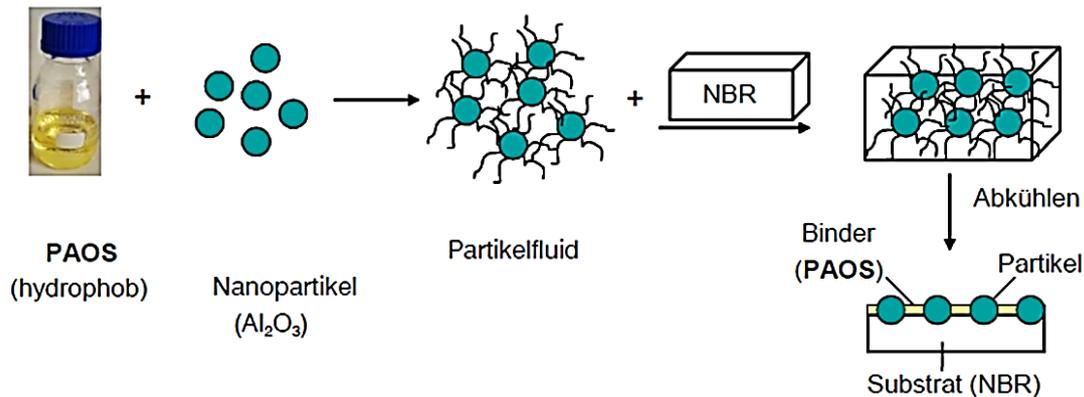


**Abb. 7.2** Modifizierung von PAOS durch Comonomere (mit X: -C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) [257]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich die Modifizierung von PAOS durch Kokondensation gewählt, da die Länge der hydrophoben Reste mit 16 C-Atomen einen möglichst großen Abstand zwischen den Partikeln für eine gute Dispergierung garantieren sollte. Anhand dieser Materialien sollte der Einfluss einer Variation von hydrophoben bis hydrophilen Eigenschaften der Precursoren auf die Dispergierbarkeit der Partikel, die Verträglichkeit mit dem Matrixpolymeren, in diesem Fall NBR und EPDM, sowie die resultierende Oberflächenstruktur der Proben bestimmt werden.

### 7.1.2 Erzeugung der $\text{Al}_2\text{O}_3$ –PAOS-Oberflächenstrukturen

Die für die Erzeugung von Oberflächenstrukturen vorgesehenen Nano- und Mikropartikel ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mussten in PAOS dispergiert werden, um eine Phasentrennung zwischen Partikeln und Elastomer zu erzielen. Als Elastomere wurden NBR und EPDM verwendet. Das Prinzip dieses Prozesses ist in Abb. 7.3 schematisch dargestellt.



**Abb. 7.3** Schematische Darstellung des Dispergierens von Nanopartikeln in (modifiziertem) PAOS [257]

In einem ersten Schritt wurden deshalb die optimalen Dispergierbedingungen für die jeweiligen Partikel in PAOS erarbeitet. Wesentliche Kriterien waren dabei sowohl eine gute Dispersion der Partikel unter Vermeidung von Aggregation und Agglomeration als auch der Erhalt möglichst stabiler Dispersionen. Das kann prinzipiell unter Berücksichtigung der Polarität und der Zetapotenziale der Partikel direkt in PAOS oder durch Verwendung geeigneter Lösungsmittel, eventuell unter Zusatz von Oberflächenmodifikatoren und/oder durch intensiven Energieeintrag geschehen. Als Lösungsmittel wurde vor allem Ethanol verwendet, welches sowohl als gutes Dispergenz für einige der Partikelarten als auch als gutes Lösungsmittel für PAOS bekannt ist [257].

Die eingesetzten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel (s. Kap. 9.1.2) sind besonders kleine Partikel, die vom Hersteller für eine Dispersion in Wasser vorgesehen sind und damit ohne zusätzliche Oberflächenmodifikatoren in einem organischen/unpolaren Lösungsmittel nicht stabil dispergiert werden können. Als Oberflächenmodifikatoren wurde Acetylaceton ausgewählt, da es bedingt durch die besonders gute Hydrophobierung aufgrund der Chelatisierung und der damit verbundenen sterischen Hinderung am effektivsten wirkt [257]. Damit PAOS an die Oberfläche zu  $\text{SiO}_2$  umgewandelt und eine stabile, reibungsverringende Schicht gebildet wird, wurden die Proben einmalig getempert.

In Tab 7.1 sind die Probenvariationen der PAOS-Proben dargestellt. Die Herstellung der Proben ist in Kap. 9.1.2 näher beschrieben. Es wurden hauptsächlich NBR-Proben hergestellt. Die Ergebnisse der EPDM-Untersuchungen wurden nur ergänzend durchgeführt. Neben der Rußfüllung wurde im Wesentlichen der Einfluss des PAOS-Gehalts und der Temperungsdauer auf die Eigenschaften der Elastomerkomposite untersucht.

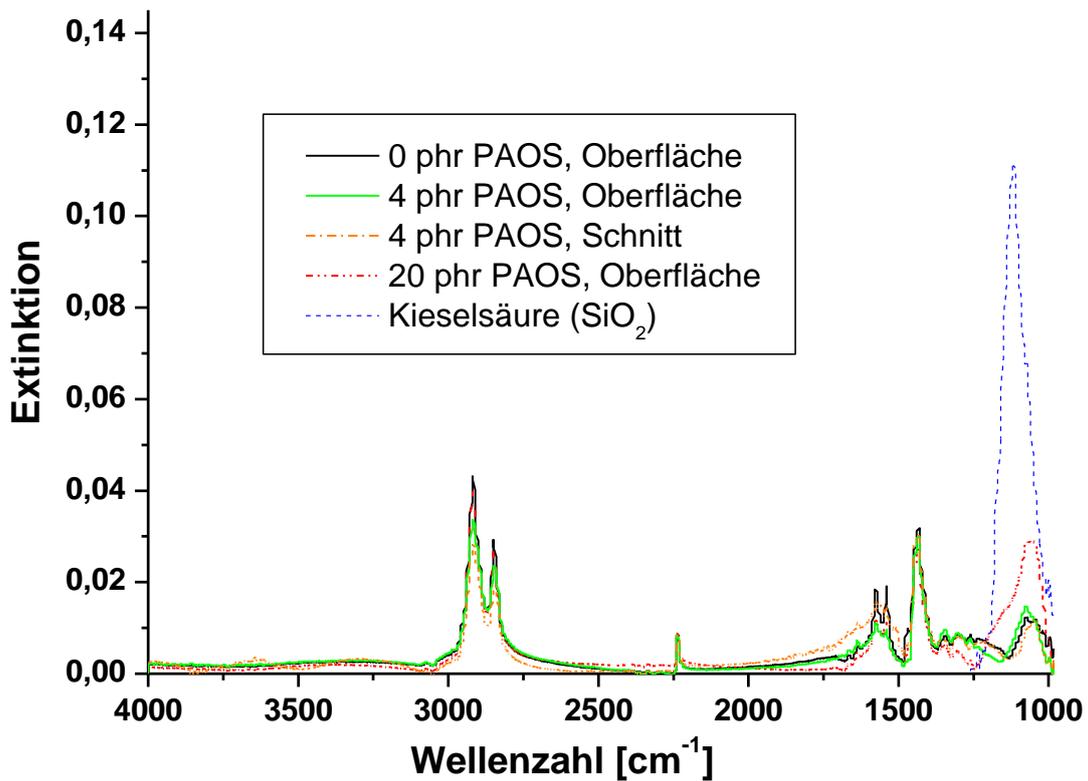
**Tab. 7.1** Übersicht: Variationen der mit PAOS gefüllten Proben (96 h: ergänzende Untersuchungen)

<i>Elastomer</i>	<i>PAOS-Gehalt [phr]</i>	<i>Füllgrade und Typen</i>	<i>Temperungsdauer [h] bei 90 % rel. Luftf. und 60 °C</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>NBR</b></li>   <li>• <b>EPDM</b></li> </ul>	• 0	• ungefüllt	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0</li>   <li>• 24</li>   <li>• 96</li> </ul>
	• 4	mit 50 phr Ruß:	
	• 10	• N330 (NBR)	
	• 20	• N550 (EPDM)	

## 7.2 Charakterisierung der PAOS-Proben

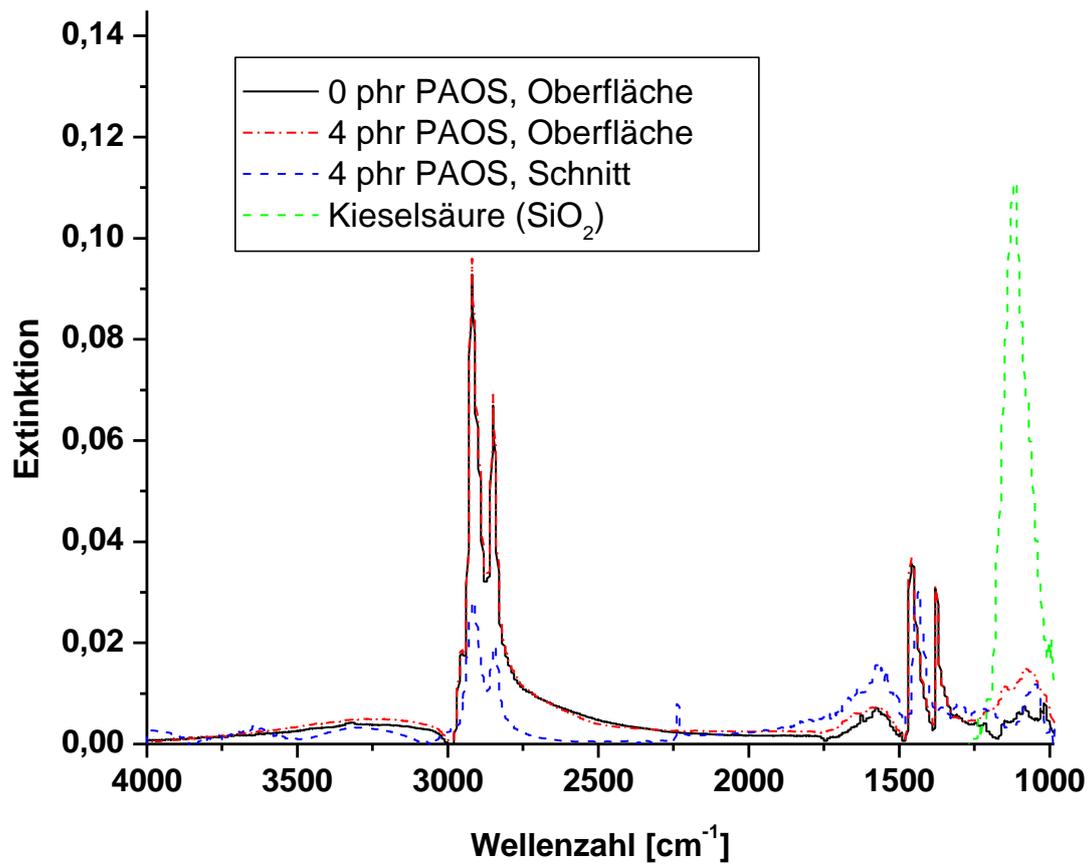
### 7.2.1 ATR-FT-IR-Untersuchungen

Zunächst wurden ATR-FT-IR-Untersuchungen der PAOS gefüllten Proben durchgeführt. Es sollte die Frage geklärt werden, ob sich bei den Proben durch Temperung (24 h bei 60°C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit) Kieselsäure aus PAOS bildet (s. Abb. 7.3), wobei SiO<sub>2</sub> eine reibverminderte Schicht darstellt. Im Zuge der Untersuchungen wurde Kieselsäure bzw. SiO<sub>2</sub> als Referenz verwendet. Die Kieselsäure konnte dabei sowohl bei NBR als auch bei EPDM über den Peak bei 1103 cm<sup>-1</sup> an der Oberfläche nachgewiesen werden. Dieser kann der Si-O-Si-Bindung zugeordnet werden [259]. In Abb. 7.4 sind die ATR-FT-IR-Spektren von NBR-PAOS-Kompositen nach Temperung dargestellt. Es wurden Proben mit 4 phr und 20 phr PAOS in NBR untersucht. Durch die Temperung der Proben bei hoher Luftfeuchtigkeit findet sich die Kieselsäure an die Oberfläche wieder. Da sich im Inneren der Probe noch nicht umgewandelte Kieselsäure befindet, setzt die Entstehung von SiO<sub>2</sub> bereits während des Vulkanisierens ein. Bei der höhergefüllten Probe, die 20 phr PAOS enthält, lässt sich deutlich mehr Kieselsäure an der Oberfläche nach Temperung nachweisen.



**Abb. 7.4** ATR-FTIR-Spektren von NBR-PAOS-Kompositen nach Temperung. Als Referenz wurde Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>) verwendet [260]

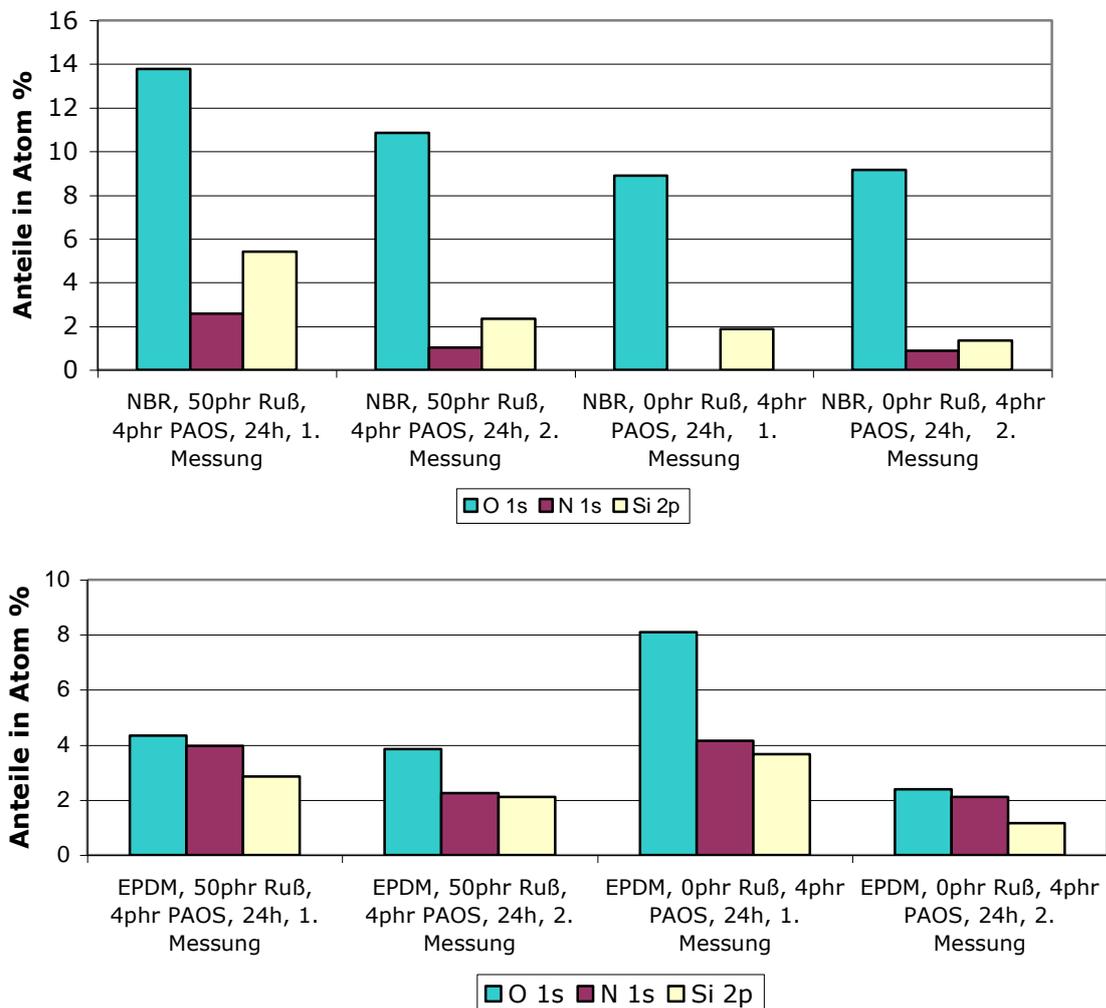
Abb. 7.5 zeigt die ATR-FTIR-Spektren von EPDM-PAOS-Kompositen, die ebenfalls einer Temperung unterzogen wurden. Hierbei ist ebenfalls eine partielle Umwandlung von PAOS in Kieselsäure an der Oberfläche festzustellen. Bereits bei 4 phr PAOS ist die Kieselsäure sowohl an der Oberfläche als auch in der Probe deutlich nachweisbar.



**Abb. 7.5** ATR-FTIR-Spektren von EPDM-PAOS-Kompositen nach Temperung. Als Referenz wurde Kieselensäure (SiO<sub>2</sub>) verwendet.

## 7.2.2 XPS-Untersuchungen

Eine XPS-Untersuchung, die an getemperten PAOS-Proben durchgeführt wurde (s. Abb. 7.6), zeigt bei Wiederholung Unregelmäßigkeiten in der Verteilung der Kieselsäure und bestätigt so die Annahme, dass die Oberfläche inselartige Bereiche von Si auf der Oberfläche aufweist. Diese Inhomogenitäten können komplementär dazu lokale Abweichungen in der Rußstärke bewirken. Auffällig sind die Unterschiede von NBR und EPDM, vor allem in Bezug auf Silizium: Da PAOS in NBR aufgrund der langen hydrophoben Reste von PAOS schlechter dispergierbar ist, diffundiert es stärker an die Oberfläche und kann dort besser nachgewiesen werden. Deshalb sollten PAOS-bedingte Effekte bei NBR klarer hervortreten als bei EPDM.



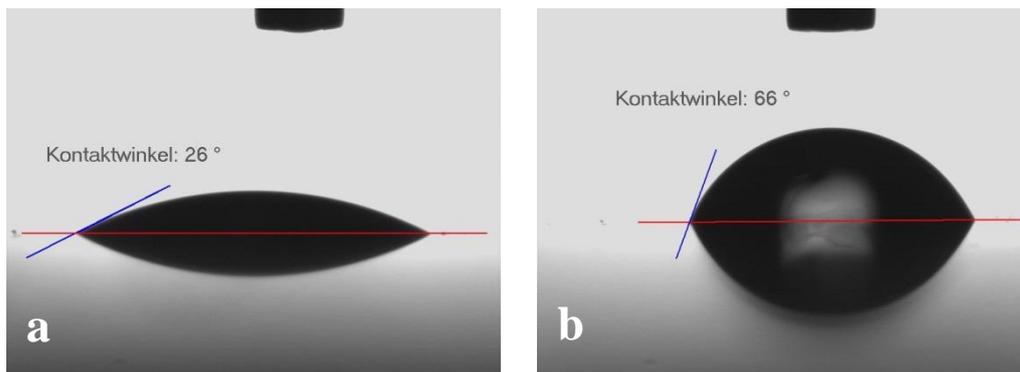
**Abb. 7.6** Mittels XPS-Untersuchungen ermittelte Oberflächenzusammensetzung von getemperten PAOS-Proben aus NBR (oben) und EPDM (unten) [257]

### **7.3 Einfluss des PAOS-Gehalts und des Temperns auf die Oberflächenenergie**

Ergänzend zu den XPS- (s. Kap. 9.3.3) und ATR-FTIR-Untersuchungen (s. Kap. 9.3.1) wurden Kontaktwinkeluntersuchungen (s. Kap. 9.4.1) durchgeführt um zusätzlich Informationen über die Zusammensetzung der Probenoberflächen zu erhalten. Hierzu wurde der PAOS-Gehalt, die Temperungsdauer und vergleichend der Rußanteil variiert. Dabei wurde als Füllgrad für die PAOS enthaltenen Proben 0 phr und 20 phr verwendet. Die mit 50 phr Ruß und/oder 20 phr PAOS gefüllten sowie ungefüllten Elastomerproben wurden 24 h und 96 h getempert (s. Kap. 9.1.2). Zum Vergleich wurden Proben ohne Temperung herangezogen. Als Probenrauheit wurde die in Abb. 5.3 b dargestellte Oberfläche bzw. die entsprechenden leicht angeschliffenen Vulkanisationsplatten verwendet.

Die Probenoberflächen wurden mit und ohne Isopropanol vor Untersuchung behandelt um den Einfluss der Hydrophobizität der gebildeten PAOS-Strukturen auf den Kontaktwinkel zu untersuchen. Die Rauheit der Proben wurde mittels AFM untersucht und der arithmetische Mittenrauwert  $R_a$  als Rauheits-Kenngröße verwendet. Die mit Isopropanol behandelten Proben wurden nicht weiter einer Rauheitsuntersuchung unterzogen, da sich die Rauheitswerte aufgrund der entfernten PAOS-Schichten nicht wesentlich von denen der unbehandelten Proben unterschieden. Nach der Bestimmung des Kontaktwinkels mittels sessile drop-Methode (s. Kap. 9.4.1) wurden die Oberflächenenergien mit Hilfe der OWRK-Methode berechnet [230], (s. Kap. 4.5.3).

Abb. 7.7 zeigt exemplarisch den Einfluss der Temperung auf die Benetzung von mit Isopropanol behandelten NBR-Oberflächen. Dabei wird eine NBR-Probe ohne PAOS (a: NBR, ungefüllt, 24 h getempert) mit einer PAOS gefüllten Probe verglichen (b: NBR, 20 phr PAOS, 24 h getempert). Im Vergleich zur PAOS-freien Probe steigt der Kontaktwinkel durch die geringere Polarität der Elastomeroberfläche deutlich an. Dies ist auf den höheren Anteil an PAOS mit hydrophoben Seitenketten an der Oberfläche zurückzuführen, die deutlich im Überschuss vorhanden sind, so dass der Anteil von Kieselsäure die Polarität der Oberfläche nicht wesentlich beeinflussen dürfte wie im Folgenden gezeigt wird.



**Abb. 7.7** Aufgenommenes Tropfenkonturbild zweier mit Wasser benetzter NBR-Probenoberflächen (a: NBR, ungefüllt, 24 h getempert) und mit unpolarer PAOS-Oberfläche (b: NBR, 20 phr PAOS, 24 h getempert)

Die Elastomeroberflächen wurden zunächst im unbehandelten Zustand untersucht (s. Abb. 7.8) und mit den Isopropanol behandelten Proben verglichen (s. Abb. 7.9). Es wurde jeweils eine Wiederholungsmessung pro Probe durchgeführt. Bei der Ruß-freien NBR-Probe, die 20 phr PAOS enthält (s. Abb. 7.8) und 24 h getempert wurde, konnten keine Rauheitswerte aufgrund der großen Unebenheiten der Oberfläche, die auf die entstandenen  $\text{SiO}_2$ -Strukturen zurückzuführen sind, experimentell ermittelt werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass bereits nach 1 sec. die Tropfenkontur vollständig ausgebildet ist [246]. Demzufolge wurden an dieser Stelle keine weiteren Variationen vorgenommen.

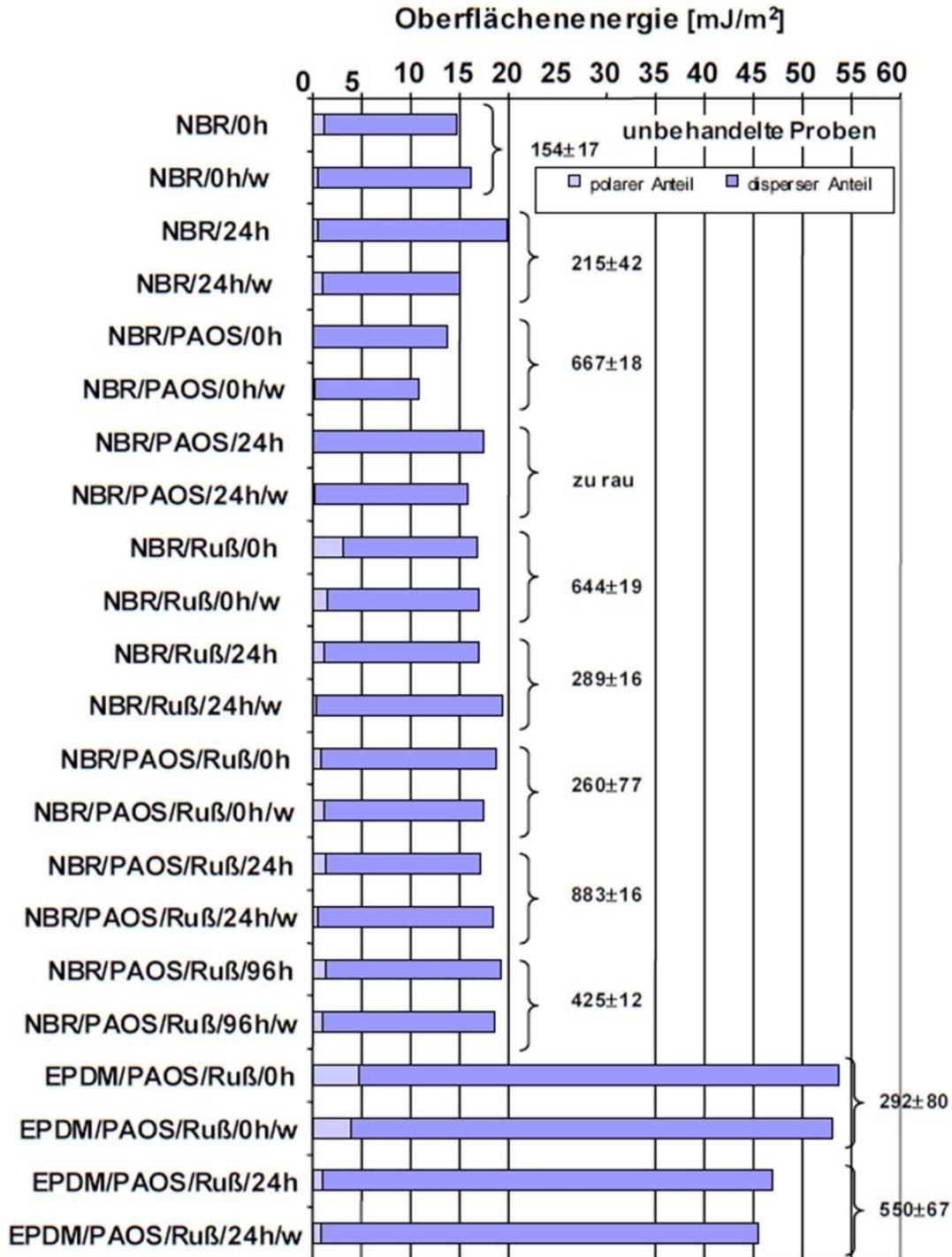
Busscher untersuchte den Einfluss der Rauigkeit auf den Kontaktwinkel und stellte fest, dass für  $R_a$ -Werte von unter  $0,1 \mu\text{m}$  die Rauigkeit der Oberfläche für die Änderung des Kontaktwinkels keine Rolle spielt [261]. Die ungefüllte und ungetemperte NBR-Probe weist dabei den niedrigsten  $R_a$ -Wert auf und liegt damit ungefähr in diesem Rauheitsbereich. Neueren Untersuchungen von Marmor zufolge sind Kontaktwinkeluntersuchungen auf rauen Oberflächen nur dann sinnvoll, wenn die Axissymmetrie des Tropfens gewährleistet und der Tropfendurchmesser 3 Größenordnungen größer ist verglichen mit der Skala der Rauheit der Oberfläche, was bei den untersuchten Proben gegeben war [226], (vgl. auch Kap. 4.5.1)

Durch Tempern der mit PAOS gefüllten Proben wird erreicht, dass die Mittenrauwerte durch die an der Oberfläche gebildeten  $\text{SiO}_2$ -Strukturen deutlich zunehmen. Dies wird durch die XPS-Untersuchungen z. T. indirekt bestätigt (s. Abb. 7.6), da durch die lokal unterschiedlich auftretenden Si-Gehalte eine entsprechend rauere Oberfläche zu erwarten ist. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass eventuell auftrende Inhomogenitäten auch auf die Rauheit der Elastomeroberfläche zurückgeführt werden können.

Zudem erniedrigt das Tempern tendenziell den Gesamtanteil der Oberflächenenergie leicht (s. Abb. 7.8).

Das Tempern bei den EPDM-Proben impliziert, dass die Rauheit durch die gebildeten hydrophoben Strukturen deutlich ansteigt und die Oberflächenenergie demzufolge wie bei niedrig energetischen Oberflächen, z. B. Polyethylen, deutlich abnimmt. Eine Voraussetzung dafür ist, dass die Rauheit jedoch gleich bleibt. Bei Vergrößerung eines Rauheitsfaktors, wie z.B. dem Mittenrauwert, hat zur Folge, dass die Oberflächenenergie in diesem Fall zusätzlich reduziert wird, da sich der Kontaktwinkel der Meßflüssigkeit aufgrund der niedrigeren Polarität der Oberfläche erhöht (vgl. Gl. 4.16).

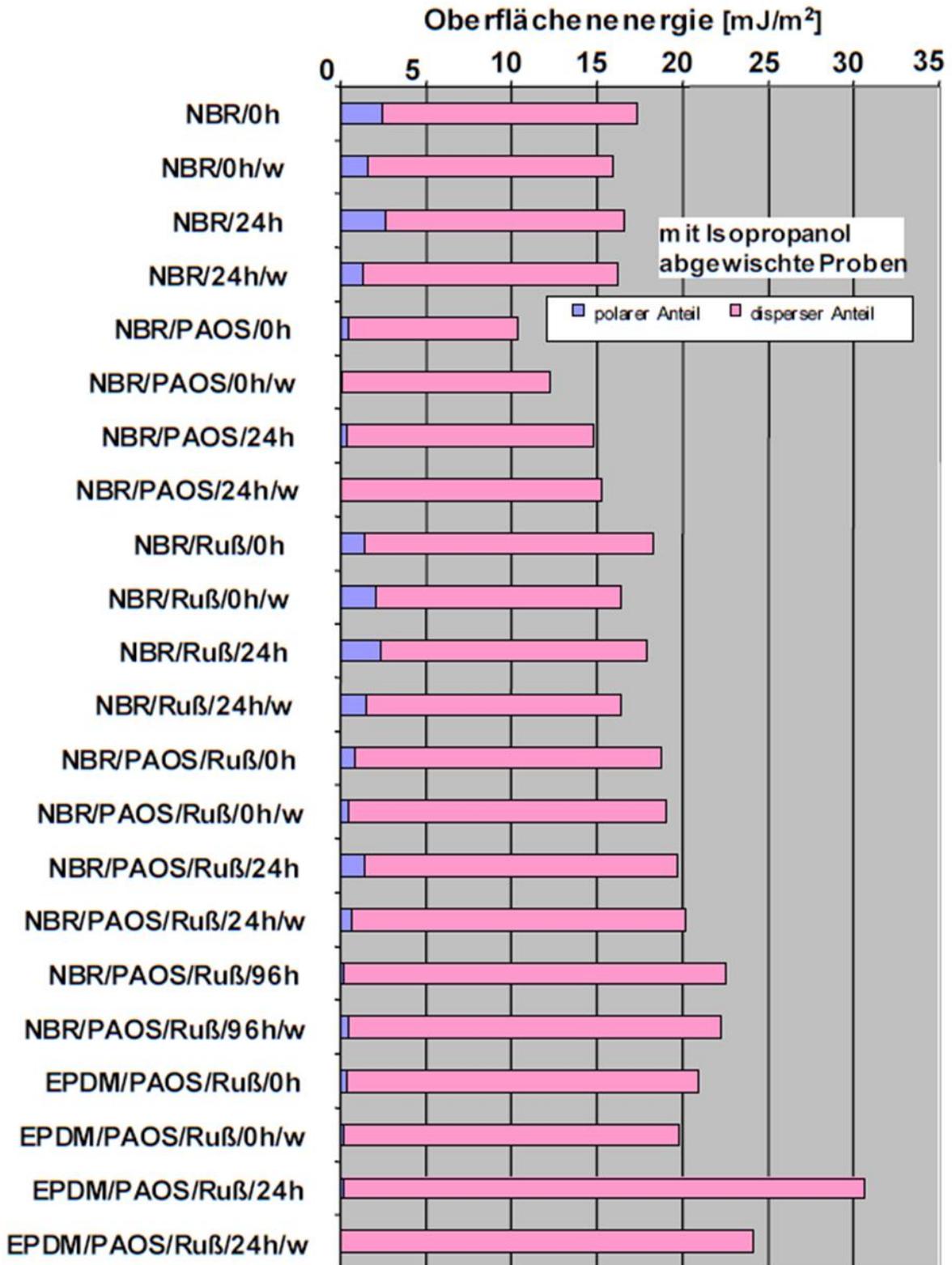
Die relativ hohen Werte für EPDM können vermutlich auf Alterungseffekte zurückgeführt werden. Die Wiederholungsmessungen zeigen, dass in den meisten Fällen die Reproduzierbarkeit der Messungen gut ist (vgl. Referenz-Messungen mit PP, s. Kap. 9.3.4). Der relative Fehler bei den Kontaktwinkelmessungen hängt vom Lösungsmittel ab. Bei Wasser als Untersuchungsmedium liegt er bei ca. 3-5 % und bei Diiodomethan, bedingt durch die bessere Verträglichkeit mit der Elastomeroberfläche, bei 6-8 %, bei Ethylenglykol liegt er bei ca. 5-7 %. Da hauptsächlich der Fehler des Kontaktwinkels der drei Testflüssigkeiten in Gl. 4.16 (s. Kap. 4.5.3) jeweils eingeht, bestimmt dieser demzufolge auch maßgeblich den Fehler der berechneten Oberflächenenergien.



**Abb. 7.8** Oberflächenenergie und Mittenrauheitswerte  $R_a$  [nm] der unbehandelten PAOS-Elastomerkomposite. Die Zeiten beziehen sich auf die Temperungsdauer; w bedeutet Wiederholungsprobe. Bei der Probe NBR/PAOS/24h konnten keine Rauheitswerte ermittelt werden [257]

Durch die Behandlung der NBR- und EPDM-Oberflächen mit Isopropanol sollte gezeigt werden, dass die  $\text{SiO}_2$ -Adsorbate nicht nur auf der Elastomeroberfläche ausgebildet werden,

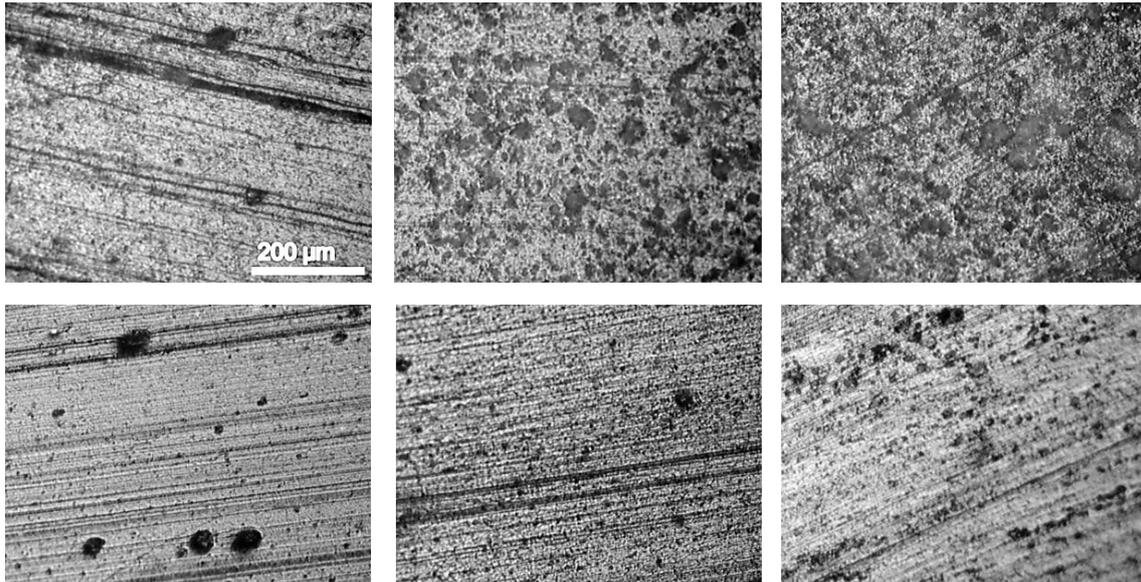
sondern auch in den oberen Schichten der Proben vorhanden sind. Nach Behandlung der Probenoberflächen mit Isopropanol bleibt der Gesamtanteil der Oberflächenenergie gleich, lediglich bei EPDM sinkt er sowohl im getemperten als auch im ungetemperten Fall von ca. 45-55 auf 20-30  $\text{mJ/m}^2$  ab (s. Abb. 7.9). Diese Werte liegen in der Größenordnung von unbehandelten EPDM-Oberflächen (Schwefel vernetzt, Reinigung mit 2-Propanol), [262]. Schwankungen bei den Wiederholungsmessungen erklären sich aus der Inhomogenität der Oberfläche, die auf die Rauheit der Probenoberfläche einerseits und andererseits auch auf die Rauheit der  $\text{SiO}_2$ -Adsorbate zurückzuführen sind. Der Einfluss von PAOS auf den Wert der Oberflächenenergie von NBR ist deutlich erkennbar, wenn man die ungefüllte und ungetemperte PAOS-Probe mit der entsprechenden Probe vergleicht, die noch zusätzlich hydrophobiertes PAOS enthält. In diesem Fall sinken der Gesamtwert der Oberflächenenergie und insbesondere der polare Anteil deutlich ab. Wenn die Probe Ruß enthält oder getempert wird, dann ist die Erhöhung der Oberflächenenergie nur unwesentlich. Eine Erhöhung der Temperungsdauer von 24 auf 96 h impliziert, dass die Oberflächenenergie leicht ansteigt, wobei der polare Anteil etwas kleiner wird. Dies könnte auf den höheren Anteil von PAOS zurückzuführen sein, dass noch stärker ausgetreten ist. Zudem könnte gleichzeitig die Probe eine geringere Rauheit aufweisen und der Kontaktwinkel niedriger und die Oberflächenenergie demzufolge höher sein.



**Abb. 7.9** Oberflächenenergie der mit Isopropanol behandelten Proben. Die Zeiten beziehen sich auf die Temperungsdauer; w bedeutet Wiederholungsprobe [257]

## 7.4 Dispersionsuntersuchungen, mechanische und dynamisch-mechanische Eigenschaften der PAOS-Komposite

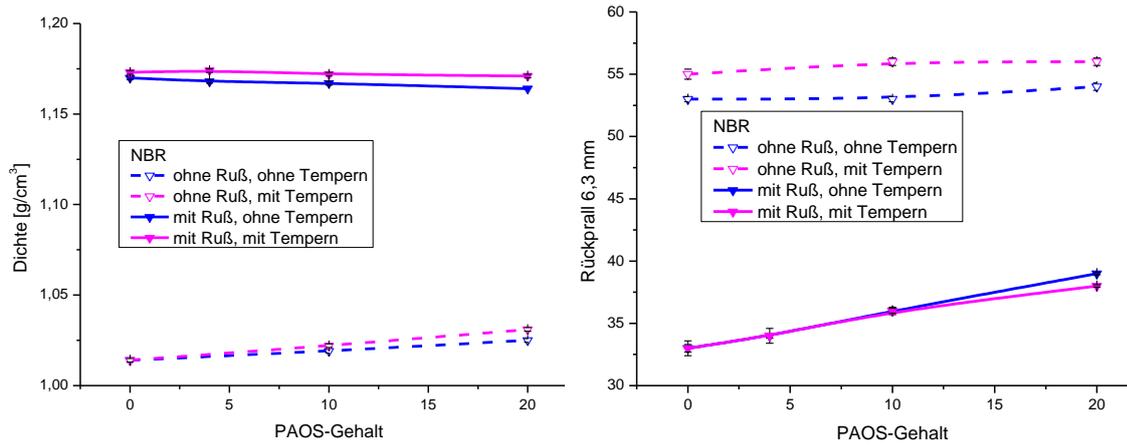
Die Oberflächenmorphologie wurde mit verschiedenen Verfahren charakterisiert. In Abb. 7.10 erkennt man anhand der DIAS-Aufnahmen von links nach rechts, wie die zunächst strukturarme Oberfläche mit zunehmendem Gehalt an PAOS für 24 h getemperte, rußlose Proben ab 10 phr PAOS und für Proben mit 50 phr Ruß ab 20 phr PAOS inselartige Muster aufweist (vgl. Kap. 7.5).



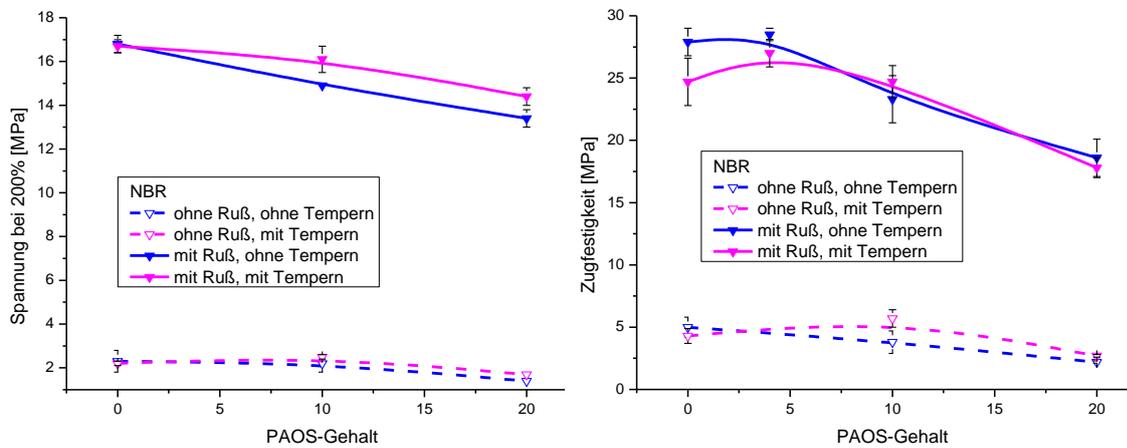
**Abb. 7.10** DIAS-Aufnahmen für NBR mit 0, 10, 20 phr PAOS ohne (oben) und mit (unten) Ruß, [178]

Vergleichende Untersuchungen an älteren Messungen ergaben, dass die Reißfestigkeit und die Microhärte IRHD nur eine geringe Korrelation zum PAOS-Gehalt haben: Es zeigt sich nur eine leichte Abnahme der Reißfestigkeit sowie eine leichte Zunahme der Härte. Auch die Temperungsdauer hat keinen signifikanten Einfluss [257].

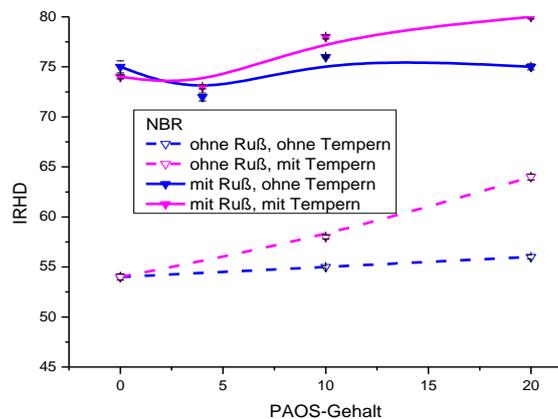
Die Materialeigenschaften werden durch vermehrt zugefügtes PAOS sowohl für getemperte wie auch für ungetemperte Proben beeinflusst: Während die Dichte in füllstofffreien Proben ansteigt, wird sie durch anteilmäßige Verringerung in rußgefüllten Proben minimal verringert (s. Abb. 7.11). Die Zugfestigkeit und auch die Spannung sinken bei 20 phr PAOS um etwa 20 % (s. Abb. 7.12), während Härte und Rückprall vor allem an getemperten Proben steigen (s. Abb. 7.11 und 7.13).



**Abb. 7.11** Dichte (links) und Rückprall (rechts) der mit PAOS gefüllten NBR-Proben in Abhängigkeit vom PAOS-Gehalt [257]

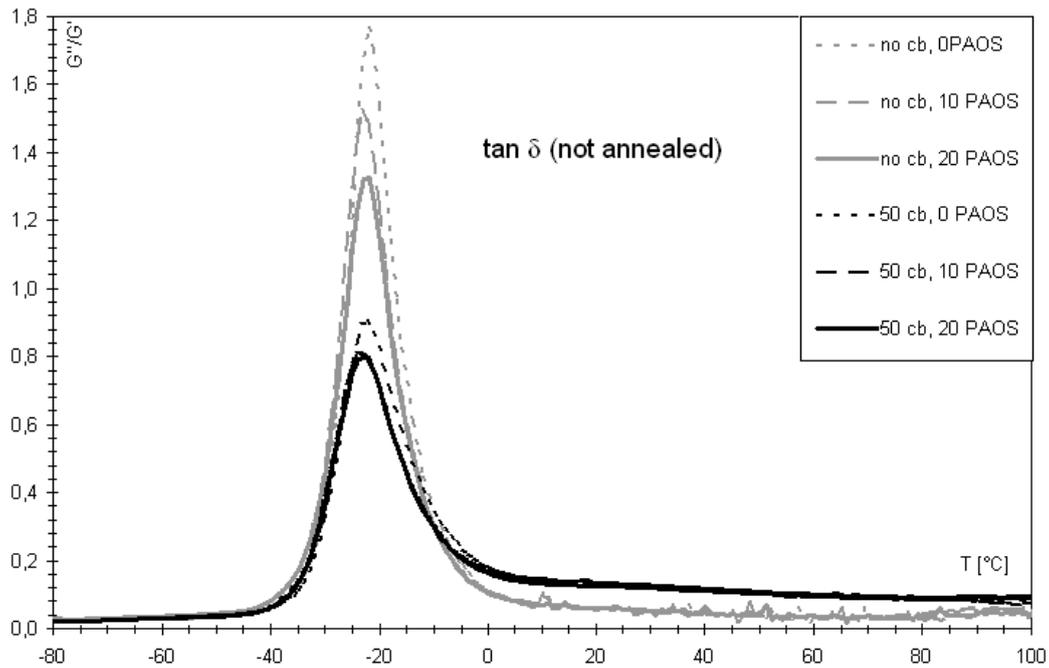


**Abb. 7.12** Spannung bei 200 % Dehnung (links) und Zugfestigkeit von NBR-Proben in Abhängigkeit vom PAOS-Gehalt (rechts), [257]

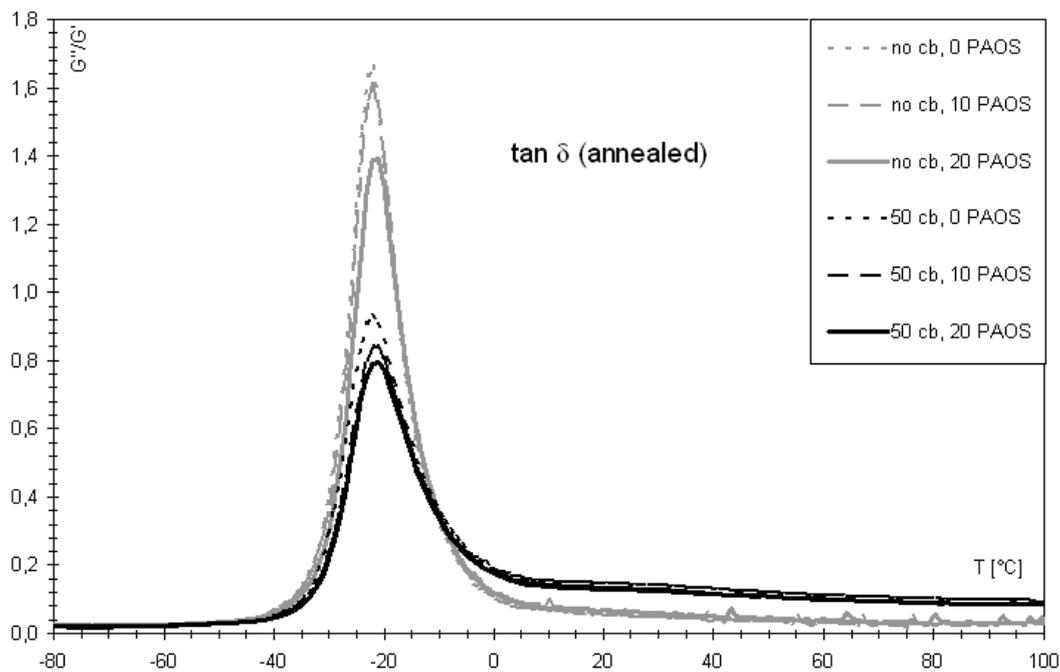


**Abb. 7.13** IRHD-Härte der NBR-Proben in Abhängigkeit vom PAOS-Gehalt [257]

Zur Betrachtung der viskoelastischen Eigenschaften wurden DMA-Messungen an den Proben durchgeführt. Diese ergaben mit zunehmendem PAOS-Gehalt einen geordneten Anstieg von  $G'$  und  $G''$  im Hochtemperaturbereich und damit eine Absenkung der Stufe  $G_{\infty}/G_0$ . Verbunden damit ist ein Absenken des Maximums im  $\tan\delta$ , wie in Abb. 7.14 a und b ersichtlich. Die zugeordnete Temperatur bleibt dabei nahezu unverändert. Wie zu erwarten haben mit 50 phr Ruß gefüllte Proben erhöhte Schermoduli  $G'$ , während der  $\tan\delta$  verringert, aber nicht verschoben ist.



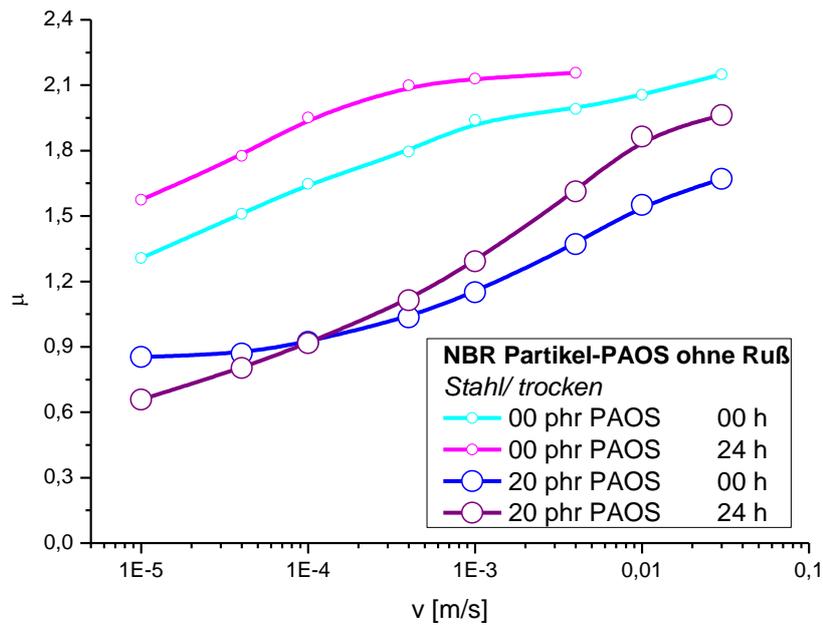
**Abb. 7.14 a** Viskoelastische Eigenschaften (dargestellt als  $\tan\delta$ ) von ungefüllten und gefüllten Proben mit unterschiedlichen Anteilen von PAOS in NBR bevor Temperung, [178]



**Abb. 7.14 b** Viskoelastische Eigenschaften (dargestellt als  $\tan \delta$ ) von ungefüllten und gefüllten Proben mit unterschiedlichen Anteilen von PAOS in NBR nach Temperung, [178]

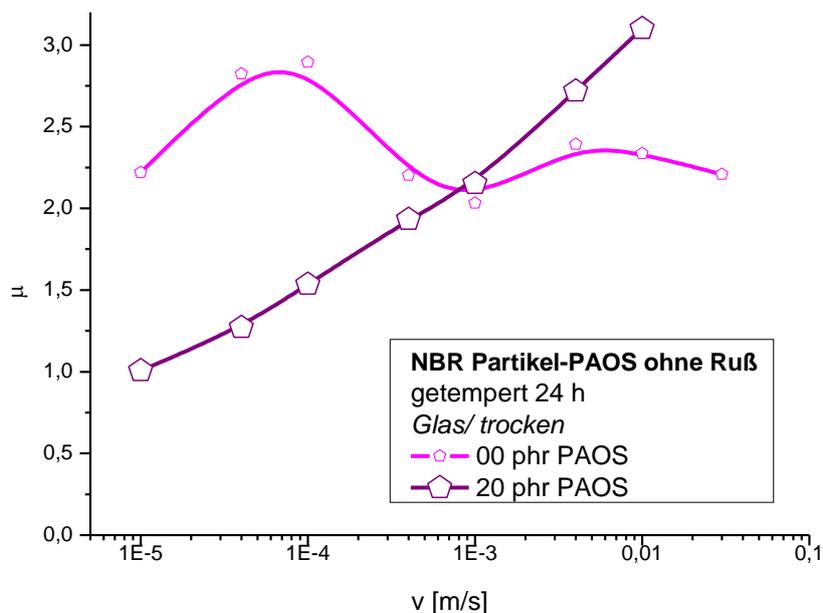
## 7.5 Reduzierung von Stick-Slip auf Stahl- und Glasoberflächen

Es wurden tribometrische Untersuchungen auf Stahl und Glas als Substratoberflächen durchgeführt. Eine veränderliche Größe stellt hierbei die Zeit dar, während die Proben vor der Messung gelagert werden. Um den Einfluss der gebildeten Kieselsäure auf die Reibmessungen zu kontrollieren, wurden die Untersuchungen maximal 10 Tage nach Beendigung der Herstellung und Temperung durchgeführt. Dass sich die Reibung durch PAOS auch beim Gleiten auf trockenem Stahl senken lässt, zeigt Abb. 7.15: Die Reibwerte sind über den gesamten Bereich erheblich reduziert, allerdings stark abhängig von der Geschwindigkeit, so dass die Kurven ihre Form ändern. Tempern erhöht für dieses System zwar die Reibung (vgl. erhöhte Oberflächenenergie durch Tempern, s. Kap. 7.3), jedoch bleibt dieser Effekt hinter der PAOS-bedingten Reibsenkung zurück. Auffällig sind die für Stahlflächen typischen, sehr hohen Reibwerte, die für PAOS-modifizierte Proben fast auf den Wert von Granit fallen [178, 257]. Die höchsten Geschwindigkeiten für getempertes NBR ohne PAOS konnten wegen Stick-Slip-Effekten nicht ausgewertet werden.



**Abb. 7.15** Reibung von PAOS-NBR-Kompositen auf Stahl [260]

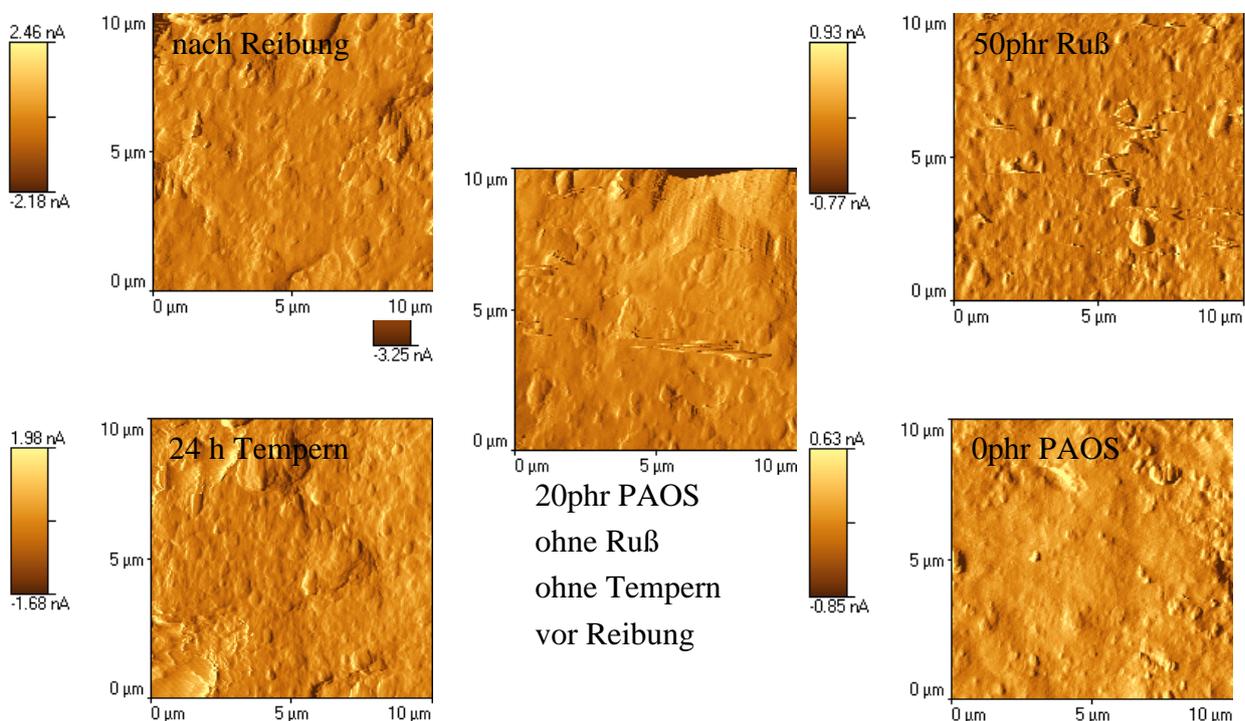
Ebenfalls sehr hohe Reibwerte erreichen die Proben auf trockenem Glas. Wie schon für gering dosiertes PAOS zeigte sich für nicht modifizierte Proben Stick-Slip-Verhalten oberhalb der niedrigsten Geschwindigkeiten, allerdings nur partiell, so dass bei der Auswertung der Daten eine Reibkurve erstellt werden konnte, die ebenfalls eine teilweise negative Steigung aufweist. Dagegen verläuft die Reibkurve einer mit 20 phr PAOS erstellten Probe (Abb. 7.16) durchwegs positiv steigend; es gibt keinen Stick-Slip und die Reibung ist für langsame Probenbewegung um etwa die Hälfte verringert.



**Abb. 7.16** Reibung auf Glas: PAOS-Komposite verhindern Stick-Slip [178, 260]

## 7.6 Abriebuntersuchungen

Um PAOS (Polyalkoxysiloxan)-Nanopartikel auf Elastomeroberflächen zu untersuchen wurde die Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl: Atomic Force Microscopy) eingesetzt (s. Kap. 9.2.1.2). Ein Vergleich mit AFM-Messungen zeigt für getemperte Proben mit 20 phr PAOS ohne Ruß (s. Abb. 7.17 unten links) ähnliche Strukturen wie auf dem DIAS-Bild (s. Abb. 7.10). Vor Temperung sind diese Strukturen bereits vorhanden, aber weniger ausgeprägt (s. Mitte). Reibung flacht die Strukturen offenbar nur leicht ab (s. oben links). Die Beigabe von Ruß (s. oben rechts) verstärkt die Strukturierung sogar, während die Oberfläche ganz ohne PAOS (s. unten rechts) wie zu erwarten kaum Erhebungen aufweist.



**Abb. 7.17** AFM-Aufnahmen (Topographie) auf verschieden konfigurierten NBR-Probenoberflächen [178]

Vor allem steigt der Abrieb der hochdotierten PAOS-Proben stark an, vermutlich wegen der stark verringerten Vernetzbarkeit in NBR (Abb. 7.18). Das gilt insbesondere für getemperte Proben ohne Ruß, wo sich der Abrieb bei 20 phr PAOS etwa um den Faktor 4 erhöht, während sich für niedrige Dosierung diese PAOS-Modifizierung verschleißarm wie die partikelfreien Sorten verhält. Auch nach Abrieb lassen sich an der Oberfläche noch PAOS-Partikel detektieren.

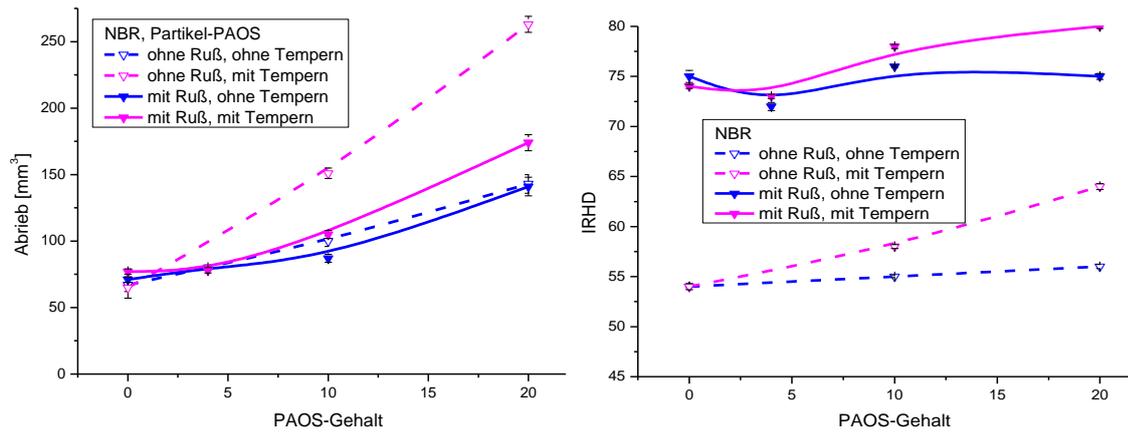


Abb. 7.18 Härte (links) und Abrieb (rechts) der NBR-PAOS-Proben, [257]

## 8. Lubrikationseffekte von Graphenkompositen

In diesem Kapitel werden neue Erkenntnisse, die u. a. im Rahmen des BMBF-Projekts „ELAGRA“ (Elastomerkomposite auf Basis von Graphen) erzielt wurden, vorgestellt. Graphen weist außergewöhnliche Eigenschaften, wie z. B. hohe thermische Leitfähigkeit, einen hohen Young-Modul, eine große spezifische Oberfläche und hohe elektrische Leitfähigkeit auf (s. Kap. 3.4.2.3) [263], die neue Perspektiven für verschiedenste Anwendungen eröffnen. Dazu zählen Feldeffektbauelemente, Sensoren, transparente Elektroden und Nanokomposite [264-266]. Insbesondere durch die Anisotropie als auch durch die Zweidimensionalität der Graphene sind hierbei auch neben den mechanischen Eigenschaften Verbesserungen in der Medienbeständigkeit und Permeation [267] zu erwarten. In der Literatur werden bisher nur einige neuere Arbeiten genannt, die nahelegen, dass sich die Reibung durch den Einsatz von Graphenen bzw. Graphit unter Ausbildung eines Schmierfilms auf der Oberfläche eines Festkörpers reduzieren lässt [88, 268]. Bisher ist jedoch nicht der Einfluss von verschiedenen Graphen-Typen auf die Reibung von Elastomerkompositen untersucht worden. Zudem wurden keine tribometrischen Untersuchungen an Elastomerkompositen, die zwei oder mehr Kohlenstoffnanomaterialien enthalten, wie z. B. an Graphen-Ruß- sowie Graphen-CNT-Systemen, durchgeführt.

Zunächst werden die rheometrischen Eigenschaften von SBR- und NBR-Elastomerkompositen mit unterschiedlichem ACN-Gehalt vorgestellt. Darauf aufbauend sollen die Dispersion von Graphenen in Elastomeren sowie deren mechanische und dynamisch-mechanische Eigenschaften untersucht werden. Wie in den Kap. 6 und 7 werden für die tribometrischen Untersuchungen ebenfalls Stahl und Glas als Substrate eingesetzt. Am Ende des Kapitels werden die Abriebuntersuchungen der hergestellten Elastomerkomposite behandelt.

## 8.1 Probenpool: Übersicht

### 8.1.1 Verwendete Kohlenstoffnanomaterialien

Als Kohlenstoffnanomaterialien wurden drei Graphentypen und ein Naturgraphit ausgewählt, bei denen die spezifische BET-Oberfläche jeweils ermittelt wurde.

Wie in Tab. 8.1 dargestellt, handelt es sich bei den drei verschiedenen Graphentypen um nanokristalline Graphittypen der Fa. XG Sciences (graphene nano platelets: XGnP M5, XGnP M25, XGnP C 750, s. Tab. 8.1) [269]. Sie weisen sehr hohe spezifische Oberflächen und Kohlenstoffanteile von mindestens 99,5 % auf; bei der Probe „C 750“ ist der Kohlenstoffanteil im Vergleich zu den anderen beiden Proben deutlich niedriger, aber die spezifische Oberfläche am höchsten. Die Dicke der Plättchen bzw. Aggregate liegt im Gegensatz zu den Proben der M-Reihe (s. Abb. 8.1 a und b) nicht im nm, sondern eher im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Dabei weist diese Probe eine Größenverteilung auf, die von sehr kleinen (unter 100 nm) bis zu sehr großen Flakes (unter 1-2  $\mu\text{m}$ ) heranreicht. Im trockenen Pulver agglomeriert der C-Typ sehr oft und bildet dabei größere sphärische Gebilde, sog. Flocken (s. Abb. 8.1 c). Falls die agglomerierten Pulver getrennt werden, kann man Partikel unterschiedlicher Größe und agglomerierte Flakes erhalten (s. Abb. 8.1 d). Der Restsäureanteil der nanokristallinen Graphit-Proben beträgt jeweils ca. 0,5 %. Die Säuren werden aus den funktionellen Gruppen, wie z. B. Ether, -COOH, -OH-Gruppen, und der Feuchtigkeit aus der Atmosphäre gebildet [270]. Zum Vergleich wurde ein Naturgraphit („UF 198 C“) der Fa. Graphit Kropfmühl AG eingesetzt (s. Abb. 8.2), der einen  $D_{90}$ -Wert von 6  $\mu\text{m}$  und die geringste spezifische Oberfläche aufweist (s. Tab. 8.1), [271]. Für vergleichende Untersuchungen wurden MWCNTs (NC 7000) der Fa. Nanocyl [272] sowie der Rußtyp „N 121“ der Fa. Orion Engineered Carbons [273] verwendet (s. Abb. 8.2 a und b).

**Tab. 8.1** Eigenschaften verwendeter Kohlenstoffnanomaterialien

Lieferant	Probe	Spezifikation	Länge [nm]	Dicke [nm]	Spez. Oberfl.: BET-Wert [m <sup>2</sup> /g]	Spez. Oberfl.: Herstellerwerte	Zusammensetzung [%]	
							C	O
XG Sciences	M 5°	xGnP, s. <b>Abb. 8.1 a und b</b>	5 - 8	5	166	120 - 150	>99,5	<1
XG Sciences	M 25°	xGnP	5 - 8	25	231	120 - 150	>99,5	<1
XG Sciences	# C 750	xGnP, aggr. submic. Part., s. <b>Abb. 8.1 c und d</b>		<2000	820	750	ca. 90	ca. 8
Kropfmühl AG	UF 198-C*	Naturgraphit, s. <b>Abb. 8.2</b>		D <sub>90</sub> ** 6000	96	-	98,5	1,5
Nanocyl**	N7000	MWCNT, s. <b>Abb. 8.3 b</b>	1500	9500	275	>200	90	0
Orion Engineered Carbons	N121	Ruß, s. <b>Abb. 8.3 a</b>			117	-	k. A.	k. A.

**Anmerkungen:**

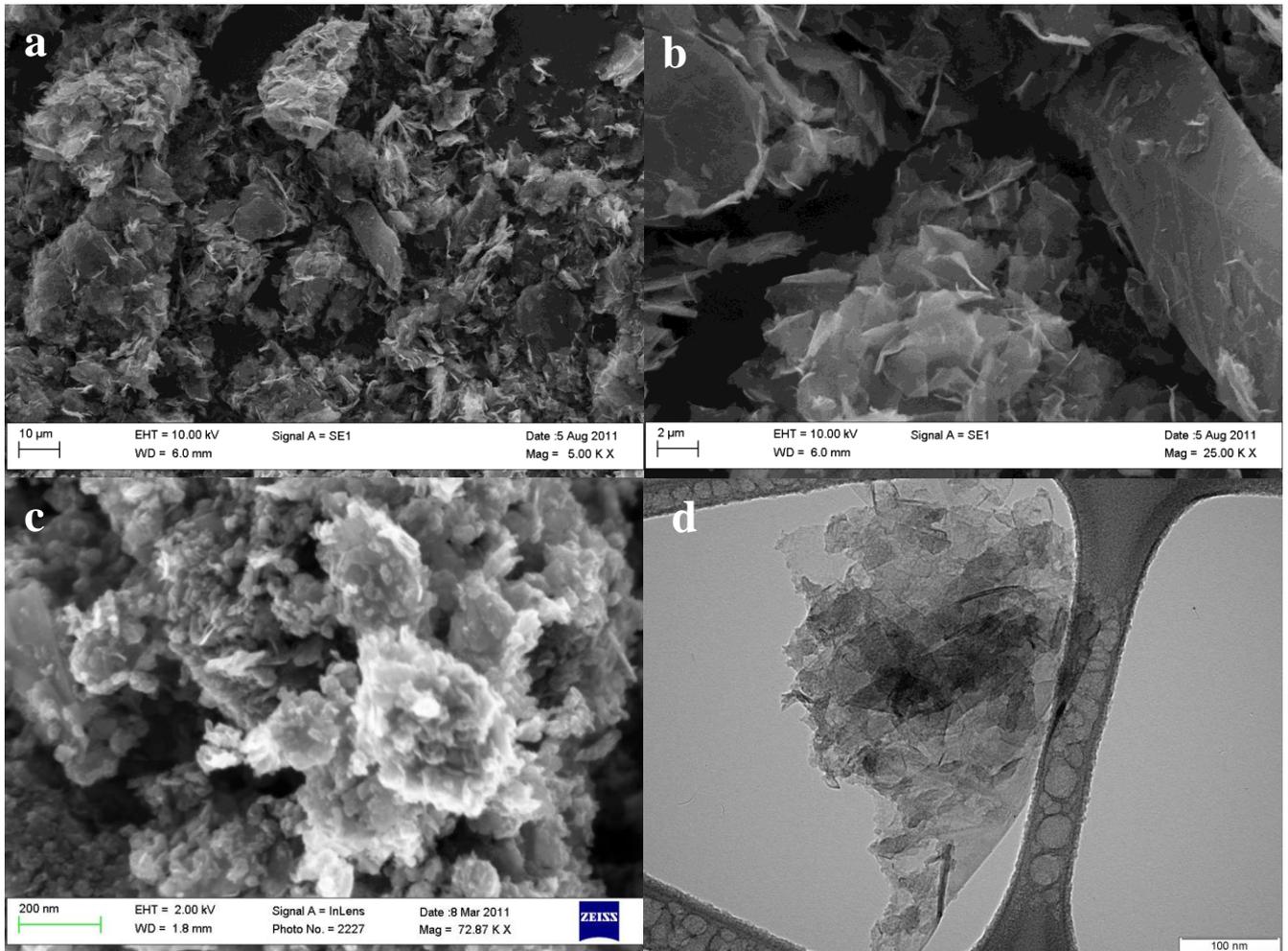
° Restsäureanteil: 0,5 %: Graphene enthalten Ether, -COOH, -OH-Gruppen, die mit Feuchtigkeit in der Atmosphäre hauptsächlich Säuren bilden;

# Restanteil: 2 % Wasserstoff (ermittelt durch XPS), Restsäureanteil: 0,5 %;

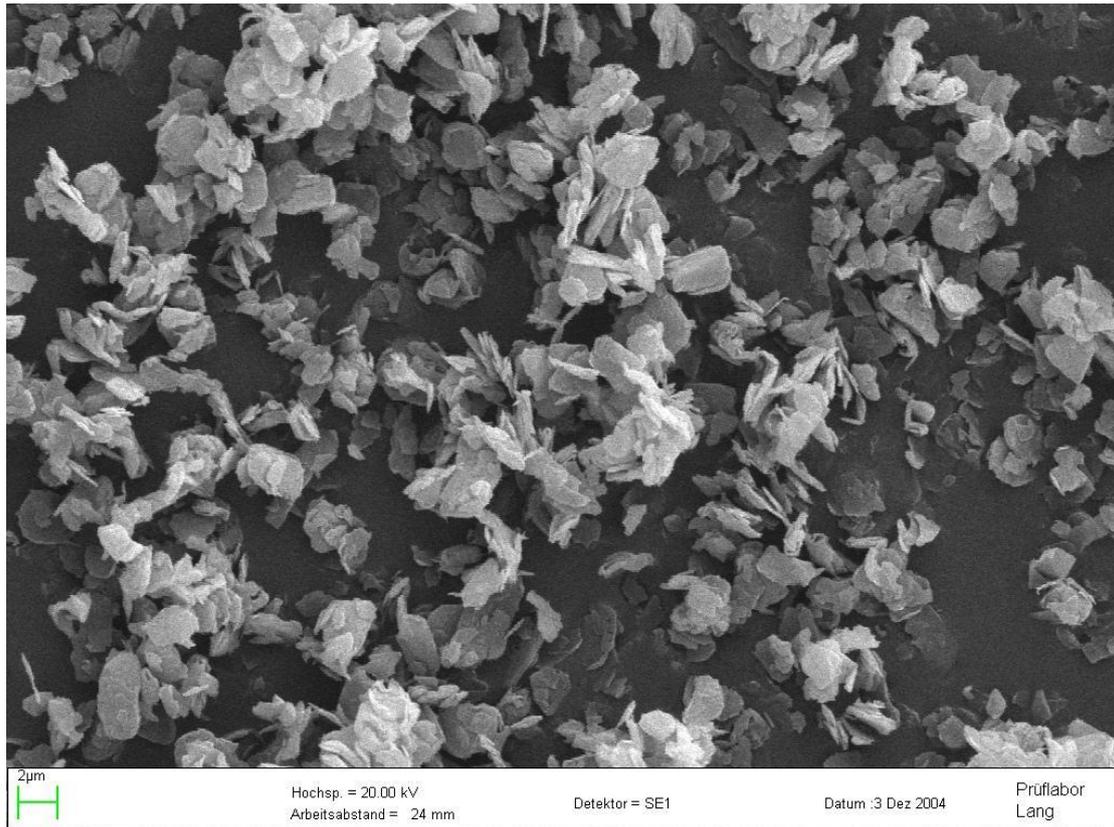
\* Asche (DIN 51903): Silicate, Feldspäte und Eisenoxide;

\*\* Korngrößenverteilung (Laserbeugung (Sympatec Helos), D90: 90% der Partikel sind kleiner als 6 µm;

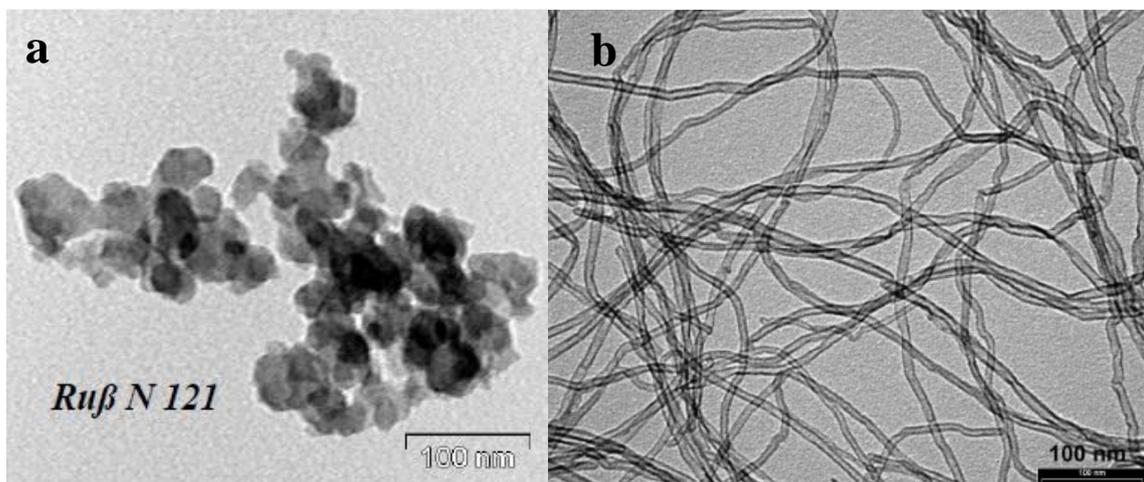
\*\*\* N 7000-er Probe enthält 10 % Metalloxide (Katalysator)



**Abb. 8.1** REM-Aufnahmen von Graphenen der Fa. XG Sciences: XGnP M5: kleiner (a) und großer Ausschnitt (b); XGnP C750: kleine Flocken sind auf größeren aufgeschichtet und bilden Aggregate (c); TEM-Aufnahme einer separierten Flocke (d), (c u. d aus Datenblättern der Fa. XG Sciences, Lansing [269] )



**Abb. 8.2** REM-Aufnahme des Graphit-Typs „UF 198 C“ der Fa. Graphit Kropfmühl AG (mit freundlicher Genehmigung durch Hr. Dr. Feher, Graphit Kropfmühl AG, Hauzenberg, [271])



**Abb. 8.3** TEM-Aufnahmen von Ruß N 121 (a) und MWCNTs (NC 7000) der Fa. Nanocyl (a: aus Diss. Huneke, b: aus Datenblatt der Fa. Nanocyl, Sambreville, [272])

### 8.1.2 Graphen- und Graphit-Elastomerkomposite

Neben den mechanischen und dielektrischen Eigenschaften [270] wurde hauptsächlich der Einfluss der unterschiedlichen Graphentypen auf die Reibeigenschaften auf Glas und Stahl untersucht; dabei wurden auch Mischungen mit synergetischem Potential hergestellt, d. h. Materialien mit zwei verschiedenen Kohlenstoffnanomaterialien die Ruß und Graphen bzw. MWCNTs und Graphen enthalten. Als Graphen-Typ wurde derjenige ausgewählt, der die höchste spezifische Oberfläche (XGnP C 750) ausgewählt. Als Elastomere wurden S-SBR 2525 und NBR mit zwei unterschiedlichen Acrylnitril-Gehalten (18 und 39 % ACN) eingesetzt (s. Tab. 8.2). Um die Rauheit der Oberfläche einzustellen, wurden Vulkanisationsplatten mit einer leicht angeschliffenen Oberfläche für alle Proben verwendet. Neben dieser Basisrauheit wurden zusätzlich für die SBR-XGnP M25-Probe eine sehr glatte (Mittenrauwert:  $0,4\pm 0,1$   $\mu\text{m}$ , ermittelt aus UST-Tastschnittgerät) und eine sehr raue Vulkanisations-Oberfläche (Mittenrauwert:  $1,7\pm 0,1$   $\mu\text{m}$ , ermittelt aus UST-Tastschnittgerät) ausgewählt (s. blauer Kreis in Tab. 8.2). Die Herstellung der Proben ist in Kap. 9.1.3 näher beschrieben.

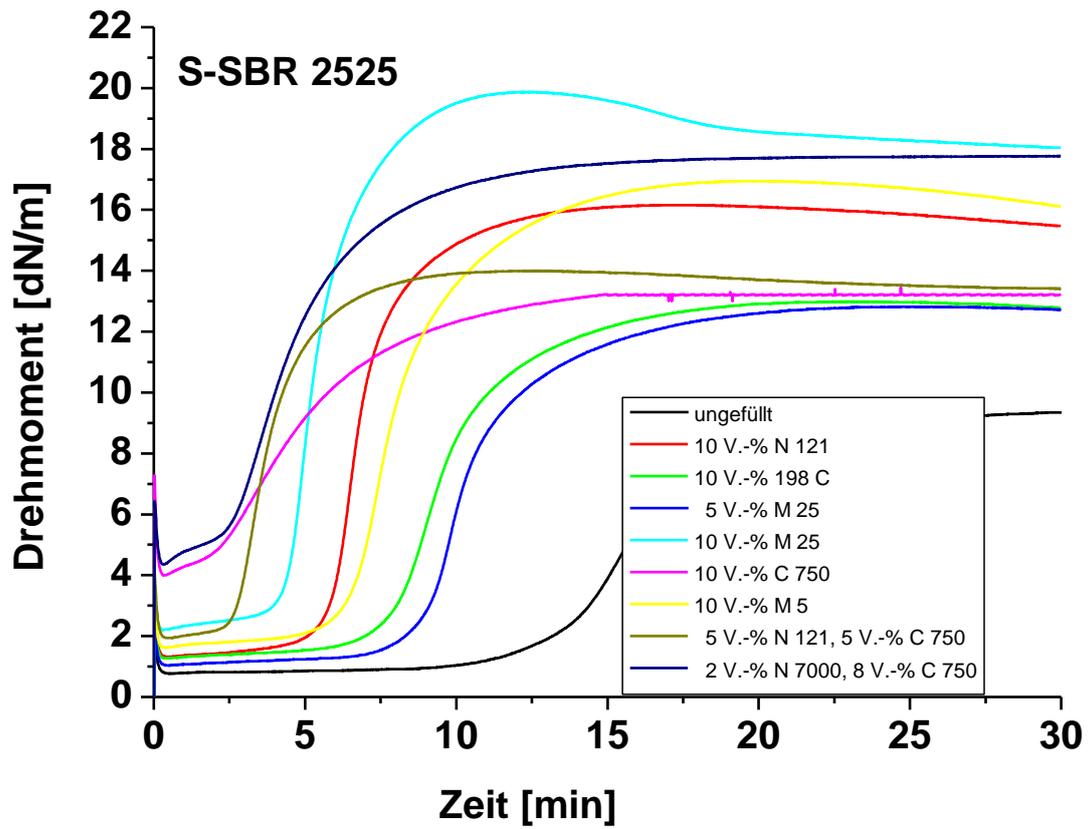
**Tab. 8.2** Verwendete Kombinationen von Nanokohlenstoffmaterialien und Elastomertypen (blauer Kreis: glatte und raue Elastomeroberfläche wurden zusätzlich untersucht). Der Füllgrad einer Probe beträgt jeweils 10 Vol.-%.

Elastomer- typ	Anteile in Vol.-%					
	N 121	CNT 7000	XGnP M 5	XGnP M 25	XGnP C 750	UF 198 C
S-SBR 2525	10	-	10	10	10	10
S-SBR 2525	5	-	-	-	5	-
S-SBR 2525	-	2	-	-	8	-
NBR 1846	10	-	10	10	10	10
NBR 3945	10	-	10	10	10	10

## 8.2 Rheometrische Eigenschaften

### 8.2.1 SBR-Komposite

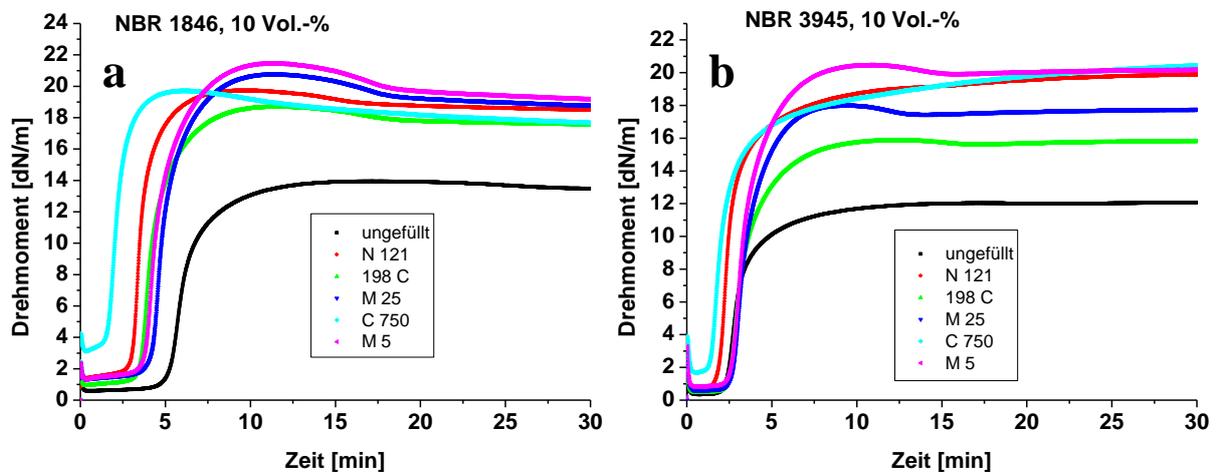
Zunächst wurde anhand von SBR gefüllten Proben untersucht, welchen Einfluss verschiedene Graphen-Typen und synergetische Systeme auf den Verlauf der Rheometerkurven haben. Dabei wurden die in Tab. 8.2 dargestellten Probenkombinationen untersucht. Insgesamt ist der auf die Vulkanisierung wirkende beschleunigende Effekt hier für die Graphene stärker ausgeprägt als für Ruß. Wie in Abb. 8.4 dargestellt, ist eine Verkürzung der Inkubationszeit und Anstieg des Drehmoments für die XGnP M25-Probe festzustellen, wenn der Graphen-Anteil von 5 auf 10 Vol.-% erhöht wird (Füllstoffeffekt). Für die mit Naturgraphit (UF 198 C) gefüllten Probe ergibt sich bei einem Anteil von 10 Vol.-% die längste Inkubationszeit und der niedrigste Wert für das Drehmoment aller untersuchten Proben. Bei der mit dem Graphen-Typ XGnP C750 gefüllten Probe ist im Vergleich zum Naturgraphit-Komposit die Inkubationszeit deutlich kürzer, die erreichten Werte aber nur etwas höher. Das M-25-er Komposit liegt bezüglich der Zeiten und der Drehmoment-Werte zwischen der Rußprobe und der C750-er Probe. Hinsichtlich der Inkubationszeit und dem Drehmoment ist die mit dem Graphen-Typ XGnP M 5 gefüllte Probe am ehesten mit der Ruß-Probe vergleichbar. Wenn 5 Vol.-% des Graphen-Typs XGnP C 750 durch den gleichen Anteil an Ruß N121 im Komposit ersetzt werden, so liegen die Inkubationszeiten und die Drehmomentwerte zwischen den reinen Kompositen. Der Ersatz von 2 Vol.-% an Graphen XGnP C 750 durch den entsprechenden Anteil an CNTs wirkt aktivierend auf das System, so dass dies zu einer weiteren Verkürzung der Inkubationszeit führt; gleichzeitig werden die zweithöchsten Werte für das Drehmoment nach der Probe, die XGnP M 25 enthält, erhalten. In Abb. 8.4 kann man für alle Systeme ein thermischer Abbau von Polymerketten (Reversion) beobachtet werden; lediglich für das Hybridsystem, das aus CNTs und dem Graphen-Typ XGnP C 750 besteht, tritt eine leichte Zunahme des Drehmoments (Marching Modulus) und damit eine verstärkte Zunahme der sekundären Vernetzung auf.



**Abb. 8.4** Rheometerkurven für Graphen-SBR-Komposite und Hybrid-Systeme, die entweder Graphen und Ruß N 121 oder Graphen und CNTs enthalten

## 8.2.2 NBR-Komposite

In Abhängigkeit vom ACN-Anteil wurden analog zu den SBR-Kompositen Proben hergestellt, die ebenfalls 10 Vol.-% eines bestimmten Graphen- bzw. Graphit-Typs enthalten. Als Referenz wurden die mit Ruß N 121 gefüllten Systeme verwendet (s. Abb. 8.5). Man erkennt in Abb. 8.5 a, dass bei einem ACN-Gehalt von 18 % die kürzeste Inkubationszeit auch hier bei dem Graphen-Typ XGnP C 750 erreicht wird. Bezüglich der Höhe der Werte für das Drehmoment ergibt sich für die verschiedenen Graphen-Typen im Vergleich zu den Proben, die 39 % ACN enthalten (s. Abb. 8.5 b), eine ähnliche Reihenfolge, lediglich für den Graphen-Typ XGnP M 25 liegt der Wert niedriger und die Ruß N 121 und den Graphen-Typ XGnP C 750 enthaltenden Komposite, die sehr ähnlich hohe Drehmomente aufweisen, reichen an die M5-er Probe heran. Für beide ACN-Gehalte werden im Fall der M5-er Proben die höchsten Werte erreicht. Vom Gesamtniveau sind die Werte beim NBR 1846 etwas höher als beim NBR 3945. Zudem sind die Inkubationszeiten bei der NBR 3945-er Reihe etwas kleiner. Intramolekulare Vernetzung (Marching Modulus) tritt nur bei der Probe, die bei einem ACN-Anteil von 39 % den Graphen-Typ XGnP C 750 enthält, auf.

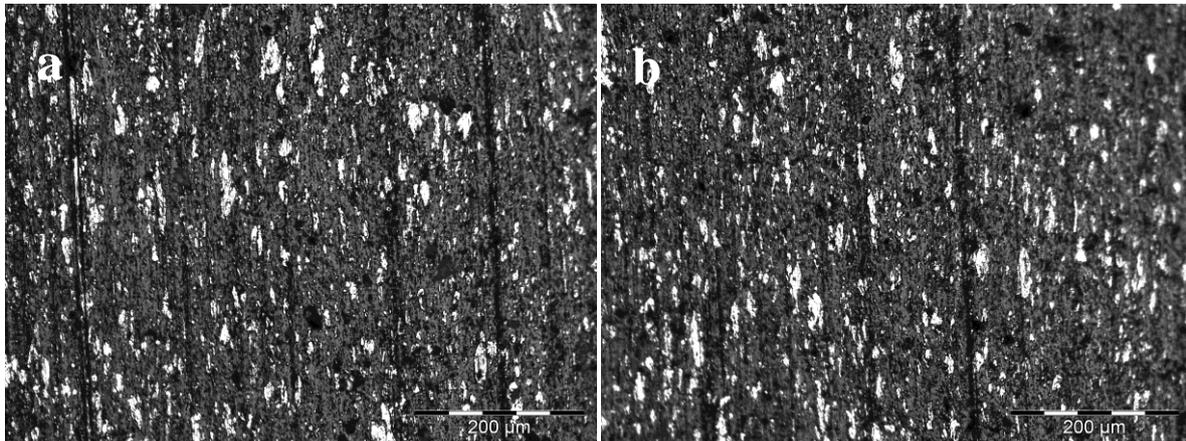


**Abb. 8.5** Rheometerkurven für Graphen-NBR-Komposite mit einem ACN-Gehalt von 18 % (a) und 39 % (b)

## 8.3 Dispersionsuntersuchungen, mechanische und dynamisch-mechanische Eigenschaften der Graphen-Komposite

### 8.3.1 Dispersionsuntersuchungen

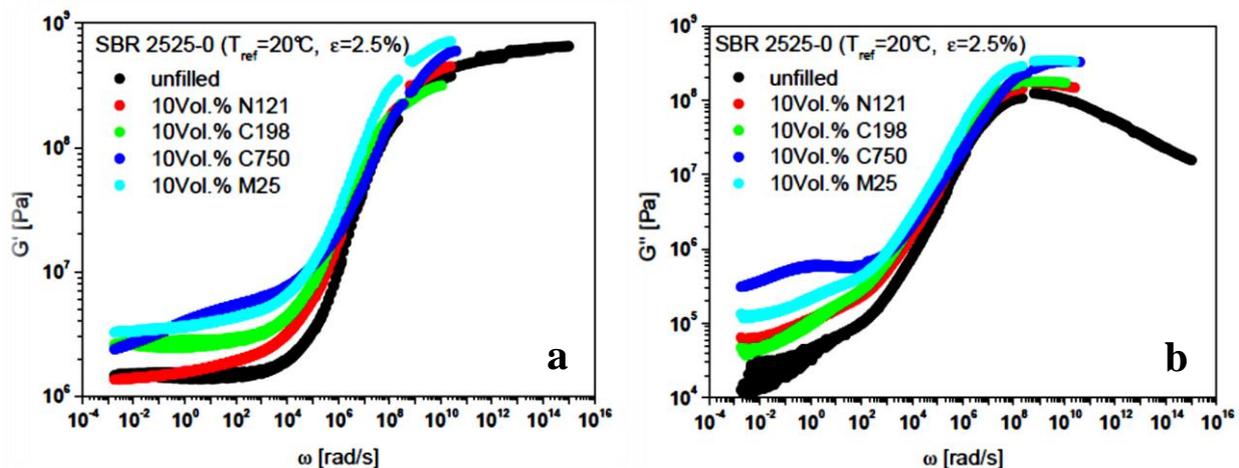
Eine Dispersionsanalyse der Graphenkomposite stellt sich generell als schwierig dar. Mit der Methode DIAS (Dispersions-Analyse-Index-System), die üblicherweise für mit Ruß gefüllte Elastomerkomposite verwendet wird, ist es nicht möglich, aussagekräftige Dispersionskoeffizienten zu erhalten. Zum einen sind die Füllgrade mit maximal 10 Vol.-% sehr klein. Dies stellt bereits bei CNT-Elastomer-Kompositen eine Einschränkung dar. Darüber hinaus neigen die Graphen-Komposite bei der Präparation eines Glanzschnittes zum Schmieren: Der hierbei auftretende Schmierfilm überzieht den ganzen Schnitt und unter dem Lichtmikroskop findet eine starke Reflexion statt, so dass bereits eine qualitative Analyse nicht mehr möglich ist. Um diesen Schmiereffekt zu umgehen, wurden Proben mittels Ultramikrotomschnitt, wie es für TEM-Messungen üblich ist, durchgeführt (s. Kap. 9.6). In Abb. 8.6 sind repräsentative Aufnahmen exemplarisch für das S-SBR 2525 -System, das den Graphen-Typ XGnP M 25 enthält, dargestellt. Die Schnitte wurden dabei jeweils an zwei verschiedenen Stellen (s. Abb. 8.6 a und b) des Vulkanisats angefertigt. Die beiden Aufnahmen des Graphen-Typs XGnP M 25 zeigen eine gute Verteilung der Graphen-Agglomerate (helle Bereiche) in der SBR-Matrix. Dabei reichen die Größen der Partikel von 3-5  $\mu\text{m}$  bis zu Aggregaten, die eine Größe bis zu 60-80  $\mu\text{m}$  aufweisen.



**Abb. 8.6** DIAS-Aufnahmen der mittels Ultramikrotomschnitt präparierten Proben von S-SBR 2525, gefüllt mit 10 Vol.-% Graphen XGnP M 25. Die Schnitte wurden an zwei verschiedenen Stellen (a und b) des Vulkanisats angefertigt.

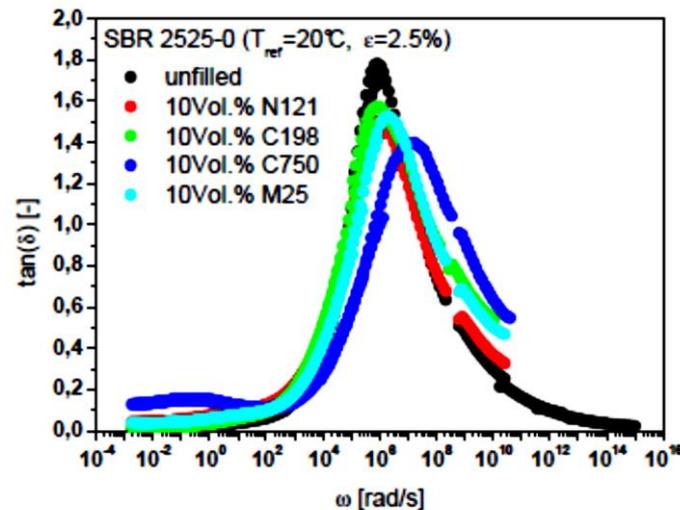
### 8.3.2 Dynamisch-mechanische Eigenschaften

An einigen Elastomerkompositen wurden dynamisch-mechanische Untersuchungen durchgeführt und Masterkurven angefertigt (s. Abb. 8.7 a und b, s. Kap. 9.9), [274]. Dazu wurden die folgenden Nanokohlenstoffmaterialien verwendet: Ruß N 121, der Naturgraphit 198 C sowie die Graphen-Typen XGNP M 25 und C 750. Um die Reibeigenschaften von Elastomeren zu untersuchen, ist es notwendig zu verstehen wie die Kompositmaterialien sich unter dynamischer Beanspruchung verhalten. In Abb. 8.7 a ist der Speichermodul  $G'$  dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass  $G'$  mit der Frequenz zunimmt und schließlich ein Maximum erreicht; die Größenordnung hängt dabei vom Elastomertyp ab. Im niedrigen Frequenzbereich erkennt man eindeutige Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Graphentypen; bei höheren Frequenzen ist der Modul nahezu unverändert. Für den in Abb. 8.7 b dargestellten Verlustmodul  $G''$  kann dasselbe Verhalten mit einem größeren Unterschied zwischen den mit Graphen bzw. Graphit und Ruß gefüllten Materialien beobachtet werden. Bei niedrigen Frequenzen zeigt das Elastomerkomposit, das mit dem Graphen-Typ XGNP C 750 gefüllt ist, den höchsten Modul mit einem lokalen Maximum, das möglicherweise durch eingeschlossenes Polymer in Graphen-Clustern verursacht wurde, wohingegen die anderen beiden Graphen-Typen ähnliche Werte wie das mit Ruß N 121 gefüllte System aufweisen. Das Maximum variiert in der Höhe, jedoch nicht auf der Frequenz-Achse.



**Abb. 8.7** Masterkurven des Speichermoduls ( $G'$ , a) und Verlustmoduls ( $G''$ , b) für ungefüllte und mit Graphen- bzw. Graphit-gefüllte Elastomerkomposite [274]

Das Maximum von  $\tan \delta = G''/G'$  nimmt signifikant ab (s. Abb. 8.8), wenn Füllstoff zugegeben wird. Nur für die Komposit-Probe mit Graphen-Typ XGNP C 750 verändert sich der Wert für  $\tan \delta$  zu höheren Frequenzen, so dass die Glasübergangstemperatur  $T_G$  bei niedrigeren Temperaturen liegt. Dies kann auf die größere spezifische Oberfläche des Graphens im Unterschied zu den anderen Füllstoffen zurückgeführt werden.

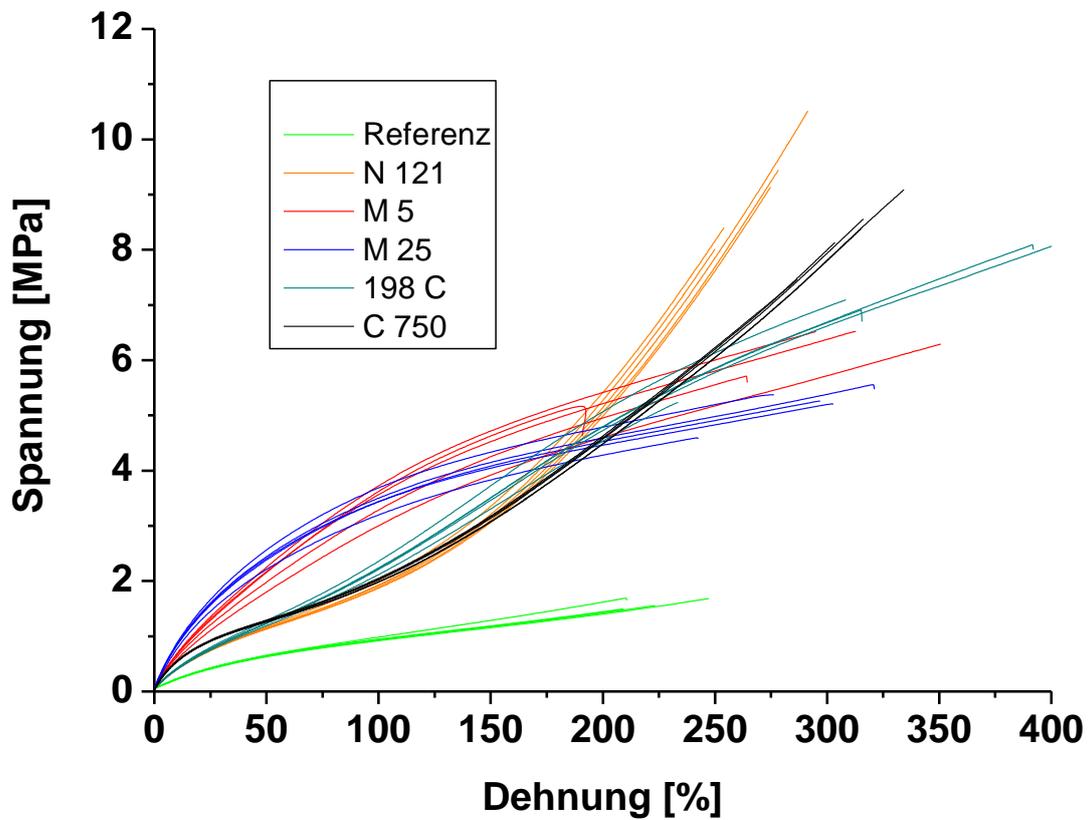


**Abb. 8.8** Masterkurven von  $\tan(\delta)$  für Graphen- und Graphit-SBR-Kompositmaterialien und die ungefüllte Referenz [274]

### 8.3.3 Mechanische Eigenschaften

In Abb. 8.9 sind die Spannungs-Dehnungskurven für die SBR-Graphen- bzw. Graphit-Komposite dargestellt. Es wurden jeweils 5 Messungen pro Elastomerprobe durchgeführt. Als Referenz wurde das ungefüllte SBR-Komposit verwendet. Darüber hinaus wurde das mit Ruß N 121 gefüllte Elastomerkomposit untersucht (s. Abb. 8.9), für das die höchsten Spannungs- und Dehnungswerte erreicht werden. Das mit dem Graphen-Typ XGNP C 750 gefüllte Elastomerkomposit weist unter den Graphen- bzw. Graphitproben die höchste Festigkeit auf; dabei streuen die Meßwerte nur sehr geringfügig. Zurückzuführen ist dies möglicherweise auf die relativ gute Verteilung der Graphen-Aggregate in der Elastomermatrix. Des Weiteren ist die spezifische Oberfläche XGNP C 750 im Vergleich zu den anderen Materialien deutlich größer; dies impliziert eine bessere Wechselwirkung mit dem Elastomer. Im Unterschied dazu erhält man für den Graphen-Typ XGNP M 25 bedingt durch die deutlich inhomogenere Verteilung und Größe der Aggregate im Elastomer die niedrigsten Spannungs-Dehnungswerte. Bei dem Graphen-Typ XGNP M 5 ist eine ähnlich hohe spezifische Oberfläche festgestellt worden, demzufolge werden vergleichbare mechanische Eigenschaften erwartet. Die Dicke der Plättchen (engl.: platelets) wirken sich hier nicht unmittelbar auf die mechanischen Eigenschaften aus. Möglicherweise ist die Verteilung der Aggregate bzw. Partikel in der Matrix etwas besser, wobei die Streuung deutlich größer ist als bei der XGNP M 25-er Probe. Beim Naturgraphit 198 C werden z. T. sehr hohe Dehnungswerte (ca. 400 %), aber auch deutlich kleinere Werte (ca. 250 MPa) erreicht, jedoch sind die Spannungswerte kaum höher als bei der XGNP M 5-er Probe. Möglicherweise variieren die Graphit-Aggregate in ihrer Größe sehr stark voneinander, was zu großen Abweichung in den Spannungs- und Dehnungswerten führt (s. Abb. 8.2 und Tab. 8.3). Die niedrige spezifische Oberfläche hat nur einen geringen Effekt auf die mechanischen Eigenschaften. Entscheidend ist hier die

Größenverteilung des Naturgraphits und in geringerem Maße das Vorkommen kleiner Anteile von Eisenoxiden, Feldspäten und Silicaten in der Asche des Naturgraphits (s. Tab 8.1).



**Abb. 8.9** Spannungs-Dehnungskurven für SBR-Graphen- bzw. Graphit-Elastomerkomposite, die jeweils 10 Vol.-% eines bestimmten Nanokohlenstoffmaterials enthalten. Als Referenz wurde eine ungefüllte Probe verwendet.

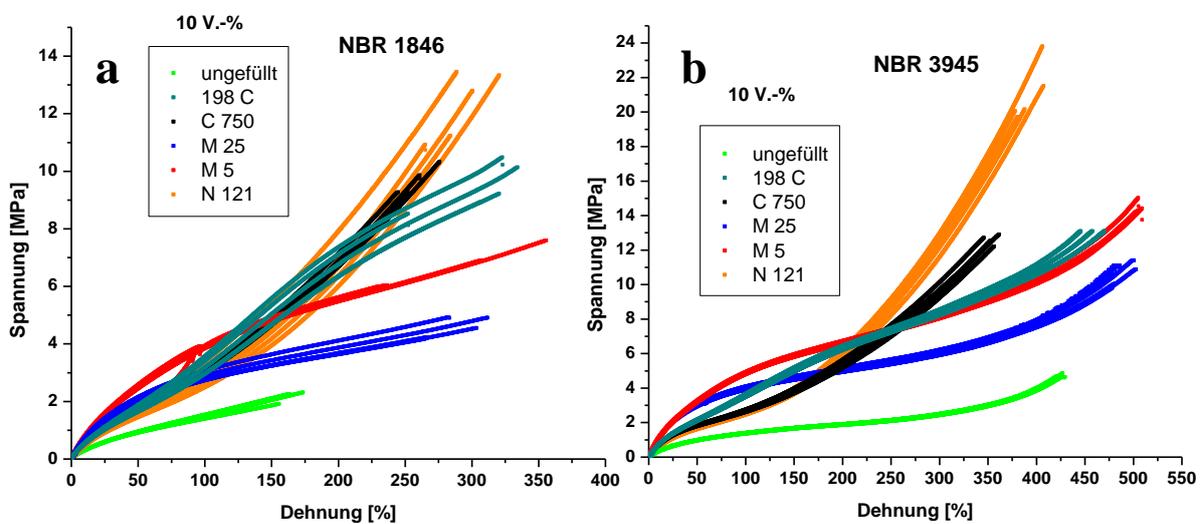
**Tab. 8.3** Gemittelte Spannungs- und Dehnungswerte der SBR-Proben (s. Abb. 8.9), die in Tab. 8.2 dargestellt sind (ohne Hybridmaterialien). Der Füllgrad einer Probe beträgt jeweils 10 Vol.-%.

<b>Füllstofftyp [10 Vol.-%]</b>	<b>Spannung [MPa]</b>	<b>relativer Fehler [%]</b>	<b>Dehnung [%]</b>	<b>relativer Fehler [%]</b>
<b>ungefüllt</b>	1,6±0,1	6,3	210±16	7,6
<b>N121</b>	9,1±1	11	275±17	6,1
<b>XGnP M 25</b>	5,3±0,4	7,5	297±30	10
<b>XGnP M 5</b>	6,4±0,2	3,1	270±51	19
<b>UF 198 C</b>	7,1±1,2	24	315±71	22
<b>XGnP C 750</b>	8,4±0,6	7,1	315±18	5,7

Um den Einfluss der Polarität des Kautschuks zu untersuchen wurden GnPs (Graphene Nanoplatelets) und als Referenz Ruß (N121) sowie der Spezialgraphit (UF 198 C) mit jeweils einer Füllstoffkonzentration von 10 Vol.-% in zwei unterschiedlichen Nitrilbutadienkautschuken untersucht (s. Abb. 8.10 a und b). Der Anteil an Nitrilgruppen beträgt 18 bzw. 39 Gew.-%, die Mooney-Viskosität der Rohpolymere ist auf 46 bzw. 45 eingestellt (von Lanxess: Perbunan N1846 bzw. 3945). Aufgrund des höheren Nitrilgehalts (größere molekulare Reibung) und der gleichen Mooney-Viskosität muss das Molekulargewicht des NBR 3945 kleiner sein (kürzere Ketten). Trotzdem sind die Spannungswerte sowie Reißdehnungen für die N 3945 - Komposite höher als bei den N 1846-er Materialien (s. Tab. 8.4 und 8.5). Das Verstärkungsverhalten, die Form der Zug-Kurven, ähnelt denen für Naturkautschuk (NR) und SBR-Systeme [270]. Die GnPs der M-Typen haben höhere Spannungswerte für Deformationen bis 100 bzw. 150 %. Zu höheren Deformationen steigen die Werte für die C-Typen (rußähnlich, verglichen mit N121) an. Einen interessanten Spannungsverlauf zeigt der Spezialgraphit UF 198 C im N 1946: Bis 200% Deformation ist der Verlauf der Spannungskurve identisch zu denen mit N121 und

XGnP C 750 (s. Tab. 8.4). 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 Oberflächenaktivität eine wichtige Rolle zu spielen. Es scheint so, als würden Oberflächenaktivitäten besonders bei kleinen Deformationen eine hohe Gewichtung haben.



**Abb. 8.10** Zug-Dehnungs-Messungen an NBR-Kompositen für zwei unterschiedliche Kautschuke mit 18 Gew.-% (a) und 39 Gew.-% (b) ACN mit jeweils 10 Vol.-% Füllstoffgehalt

**Tab. 8.4** Gemittelte Spannungs- und Dehnungswerte der NBR-Proben mit einem ACN-Anteil von 18 Gew.-% (s. Abb. 8.10 a, s. Tab. 8.2). Der Füllgrad einer Probe beträgt jeweils 10 Vol.-%.

<b>Füllstofftyp [10 Vol.-%]</b>	<b>Spannung [MPa]</b>	<b>relativer Fehler [%]</b>	<b>Dehnung [%]</b>	<b>relativer Fehler [%]</b>
<b>ungefüllt</b>	2±0,2	10	156±12	7,7
<b>N121</b>	12±1	8,3	292±18	6,2
<b>XGnP M 25</b>	4,6±0,3	6,5	286±19	6,6
<b>XGnP M 5</b>	7±0,5	7,1	304±38	12
<b>UF 198 C</b>	9,2±0,8	8,7	321±32	10
<b>XGnP C 750</b>	8,4±0,4	4,6	320±10	3,1

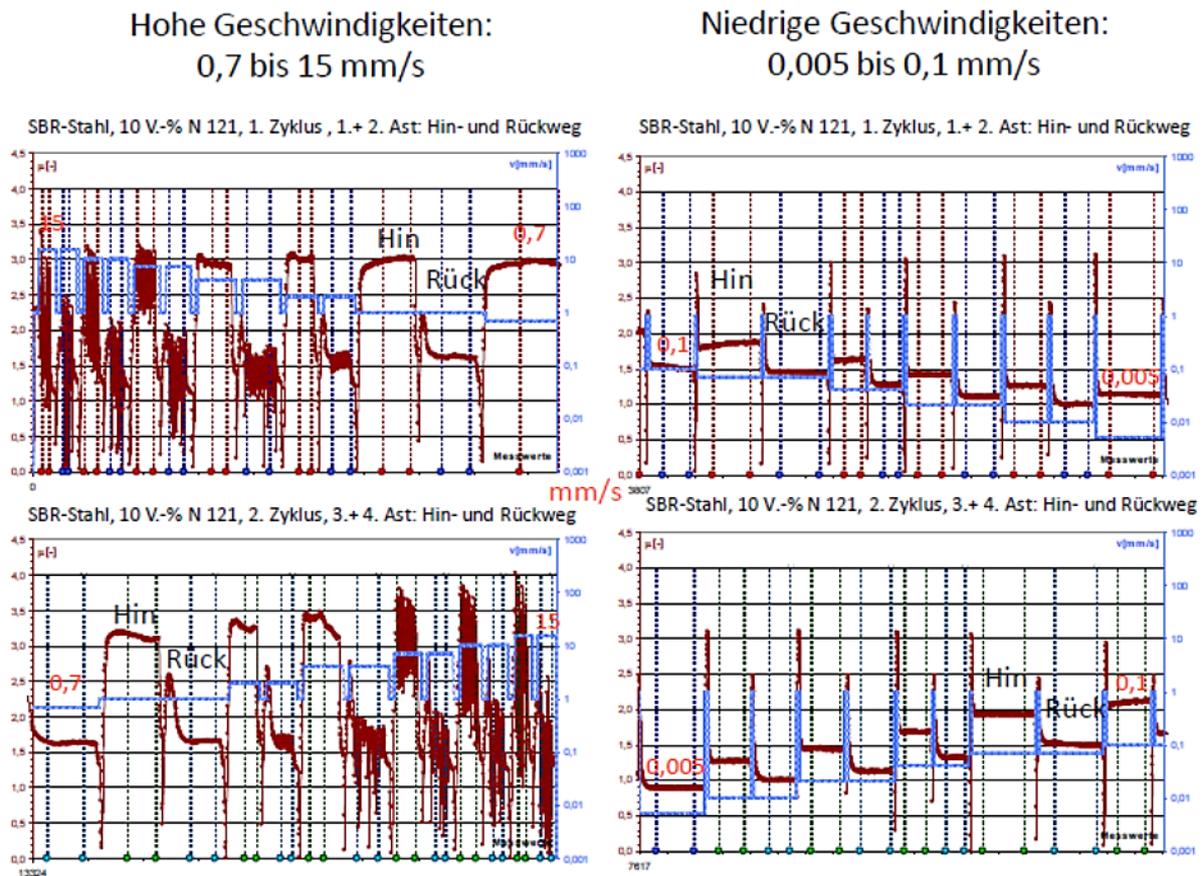
**Tab. 8.5** Gemittelte Spannungs- und Dehnungswerte der NBR-Proben mit einem ACN-Anteil von 39 Gew.-% (s. Abb. 8.10 b, s. Tab. 8.2). Der Füllgrad einer Probe beträgt jeweils 10 Vol.-%.

Füllstofftyp [10 Vol.-%]	Spannung [MPa]	relativer Fehler [%]	Dehnung [%]	relativer Fehler [%]
ungefüllt	4,6±0,2	4,3	424±4	0,9
N121	20±1,7	8,5	388±14	3,6
XGnP M 25	11±0,7	6,3	483±11	2,3
XGnP M 5	14±1	7,1	505±18	3,6
UF 198 C	13±0,7	5,4	470±14	3
XGnP C 750	13±1	7,7	353±17	4,8

## 8.4 Reibuntersuchungen auf Stahl und Glas

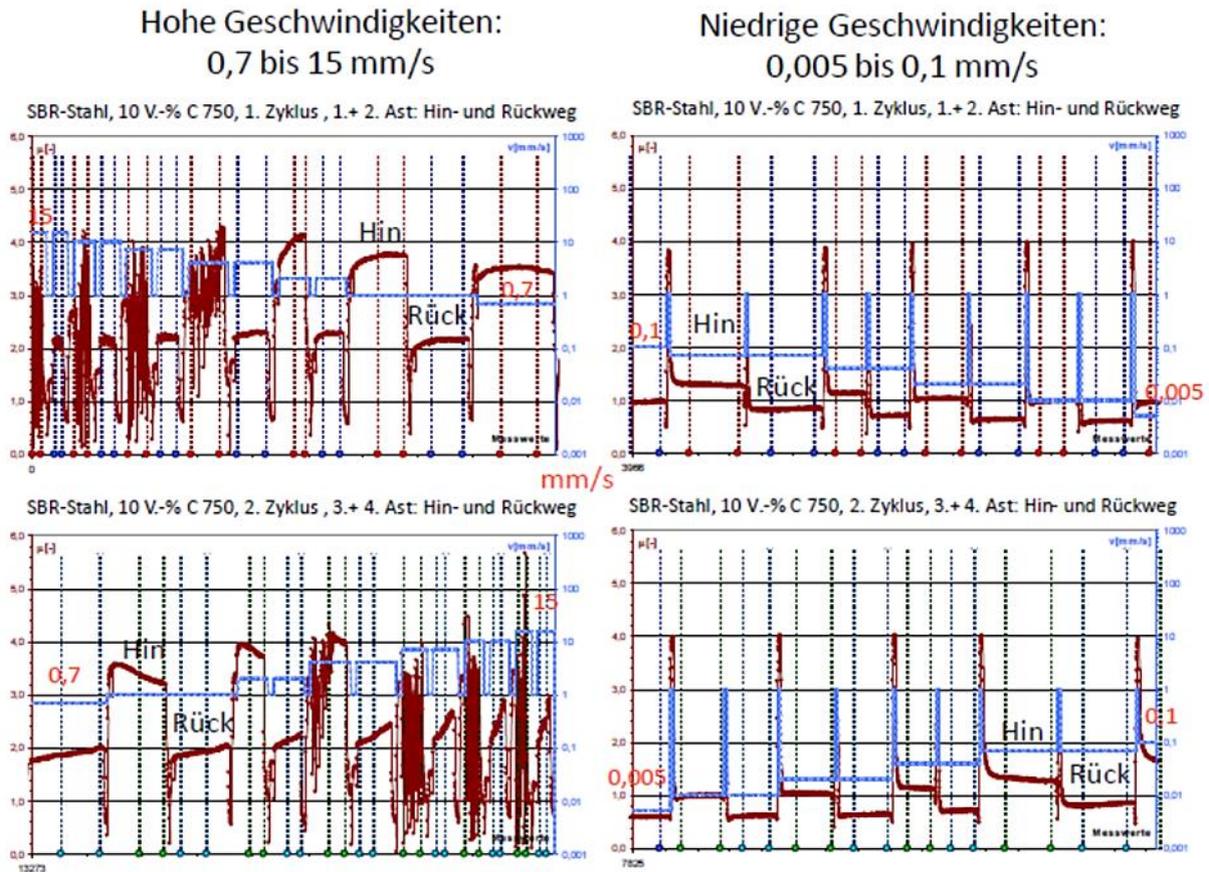
### 8.4.1 Trockenreibung auf Stahl

Zunächst wurde die Trockenreibung von SBR-Kompositen eingehend untersucht. Im Folgenden werden am Beispiel der mit Ruß N 121 und den Graphen-Typen XGnP M 25 und C 750 gefüllten SBR-Kompositen die Reibwerte des 1. und 2. Zyklus in Abhängigkeit von hohen (0,7 bis 15 mm/s) und niedrigen Geschwindigkeiten (0,005 bis 0,1 mm/s) exemplarisch diskutiert. Wie in Abb. 8.11 zu erkennen ist, bilden sich im Fall der Ruß-SBR-Probe bei niedrigen Geschwindigkeiten stationäre Reibplateaus aus. Die Reibwerte von Hin- und Rückweg unterscheiden sich dabei systematisch voneinander, die Reibwerte auf dem Rückweg sind ca. 20 - 25 % kleiner. Bei sehr hohen Geschwindigkeiten (> 1mm/s) erhält man Ergebnisse, aus denen man die Reibwerte nicht mehr genau ermitteln kann. Die Reibwerte von Hin- und Rückweg unterscheiden sich hier sehr stark voneinander. Man kann in diesem Bereich einen ausgeprägten Stick-Slip beobachten.



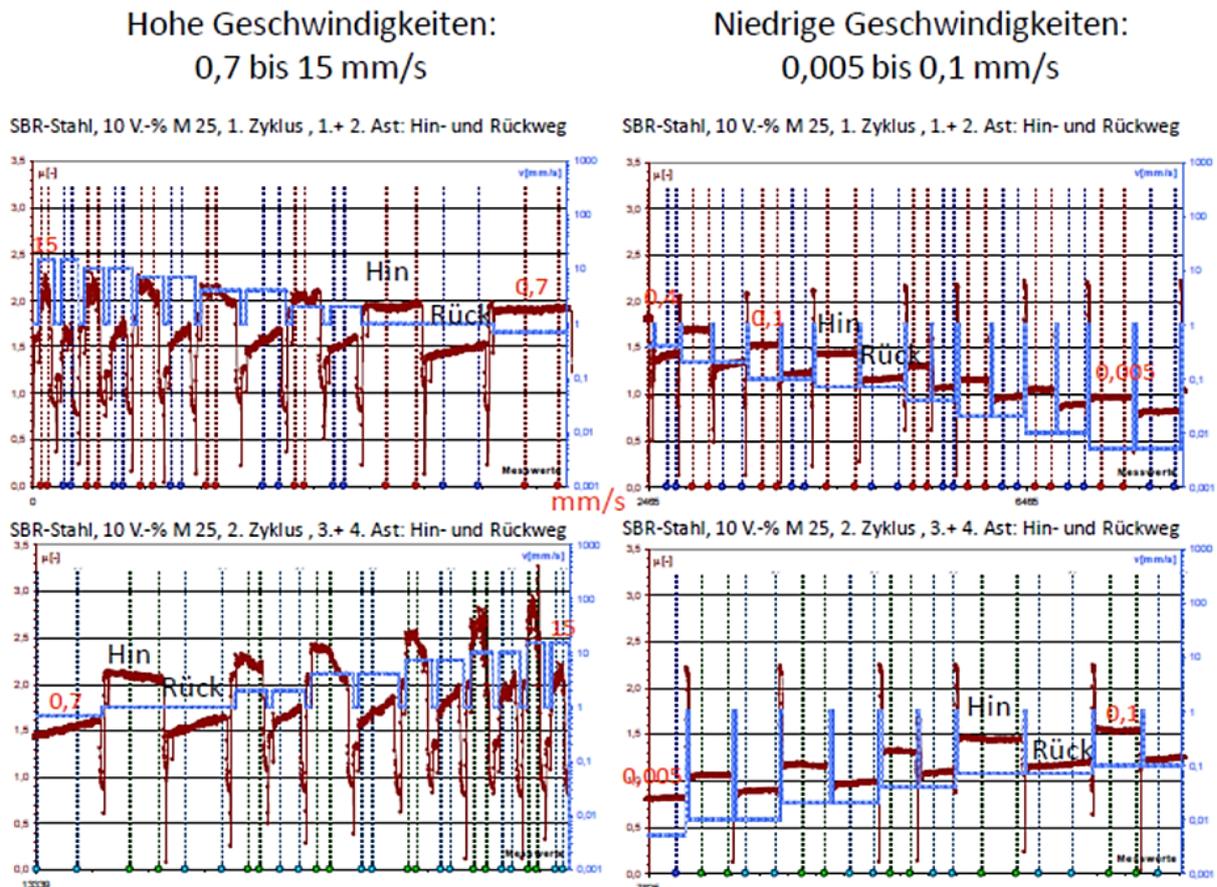
**Abb. 8.11** Darstellung des 1. und 2. Zyklus mit den jeweiligen beiden Ästen für Hin- und Rückweg für hohe und niedrige Geschwindigkeiten; aus den Plateaus werden die Reibwerte ermittelt. Gezeigt sind hier die Ergebnisse für das SBR-Komposit, das 10 V.-% Ruß N 121 enthält.

In Abb. 8.12 sind der 1. und 2. Zyklus mit den jeweiligen beiden Ästen für Hin- und Rückweg für hohe und niedrige Geschwindigkeiten für das Komposit, das 10 V.-% des Graphen-Typs XGNP C 750 enthält, dargestellt. Die Reibwerte von Hin- und Rückweg unterscheiden sich bei dieser Probe ebenfalls für hohe Geschwindigkeiten stark voneinander. Es tritt folglich ein ausgeprägter Stick-Slip auf. Mit zunehmender Geschwindigkeit fällt der Reibwert auf dem Hinweg; auf dem Rückweg steigt er. Bei niedrigen Geschwindigkeiten bilden sich stationäre Reibplateaus aus. Die Reibwerte von Hin- und Rückweg unterscheiden sich systematisch voneinander, der Reibwert auf dem Rückweg ist um ca. 40 % kleiner.



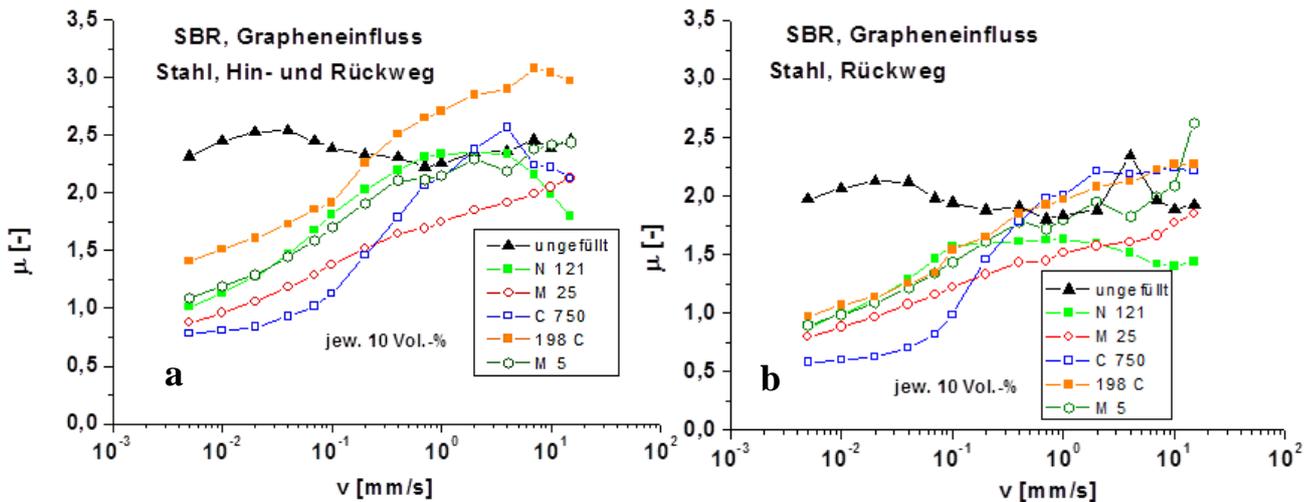
**Abb. 8.12** Darstellung des 1. und 2. Zyklus mit den jeweiligen beiden Ästen für Hin- und Rückweg für hohe und niedrige Geschwindigkeiten; aus den Plateaus werden die Reibwerte ermittelt. Gezeigt sind hier die Ergebnisse für das SBR-Komposit, das 10 V.-% des Graphen-Typs XGnP C 750 enthält.

In Abb. 8.13 sind die einzelnen Äste für das M 25-er SBR-Komposit dargestellt. Man erkennt analog zum Komposit, das 10 V.-% des Graphen-Typs XGnP C 750 enthält, dass sich die Reibwerte von Hin- und Rückweg auch stark voneinander unterscheiden (s. Stick-Slip-Verhalten). Mit der Zunahme der Geschwindigkeit fällt der Reibwert auf dem Hinweg; auf dem Rückweg hingegen steigt er. Bei niedrigen Geschwindigkeiten bilden sich stationäre Reibplateaus aus, die ebenfalls sehr gut ausgeprägt sind. Die Reibwerte von Hin- und Rückweg unterscheiden sich systematisch voneinander, der Reibwert auf dem Rückweg ist um ca. 20-25 % kleiner. Dies könnte damit erklärt werden, dass der Graphen-Typ XGnP C 750 im SBR besser dispergiert ist und sich ein kleinerer Schmierfilm auf der Substratoberfläche bildet als es bei dem Komposit mit dem Graphen-Typ XGnP M 25 der Fall ist.



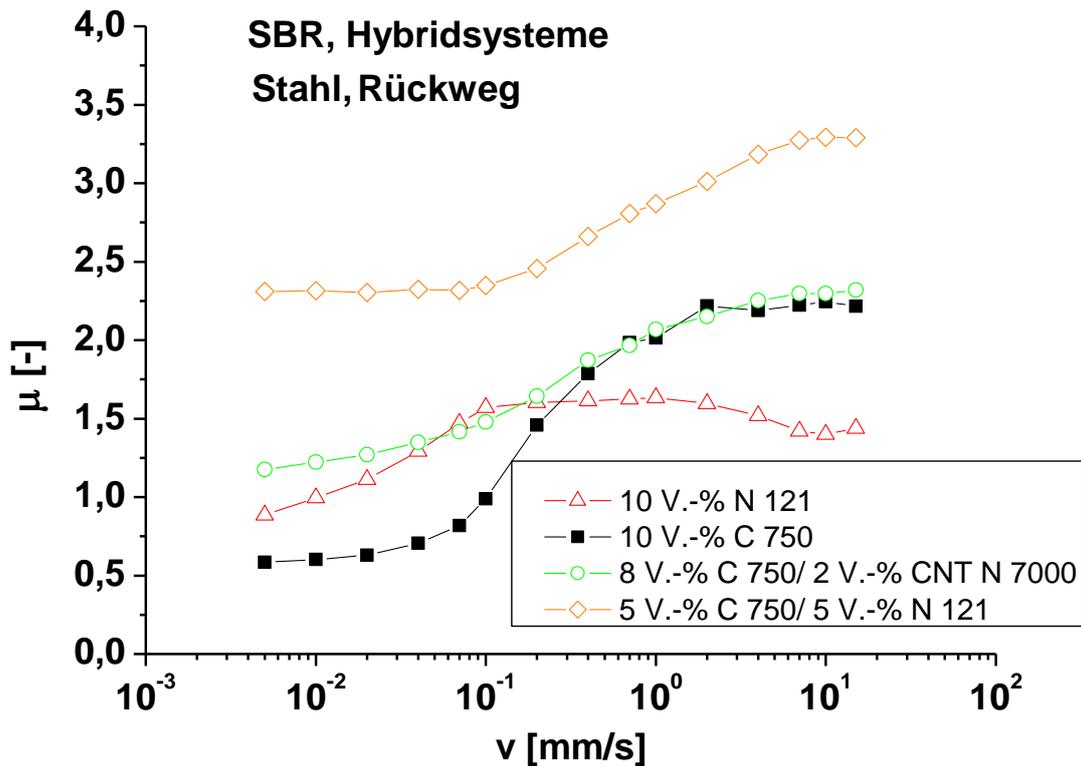
**Abb. 8.13** Darstellung des 1. und 2. Zyklus mit den jeweiligen beiden Ästen für Hin- und Rückweg für hohe und niedrige Geschwindigkeiten; aus den Plateaus werden die Reibwerte ermittelt. Gezeigt sind hier die Ergebnisse für das SBR-Komposit, das 10 V.-% des Graphen-Typs XGnP M 25 enthält.

An den hergestellten SBR-Kompositen wurde der Einfluß der eingesetzten Graphentypen auf die tribometrischen Eigenschaften der SBR-Komposite im trockenen Zustand untersucht. Als Referenzprobe wurde das mit dem Rußtyp N 121 gefüllte System eingesetzt. In Abb. 8.14 a sind dabei die gemittelten Reibwerte aus Hin- und Rückweg beider Zyklen und in Abb. 8.14 b die Reibwerte aus den beiden Rückwegen dargestellt. Die auf diese Weise erhaltenen Reibwerte beider Darstellungen sind in qualitativer Hinsicht bezüglich ihres Verlaufs miteinander vergleichbar. Die aus den Rückwegen erhaltenen Werte sind dabei etwas geringer. Im kleinen Geschwindigkeitsbereich (bis 0,1 mm/s) erhält man für den Graphen-Typ XGnP C 750, gefolgt vom Typ M 25 die geringsten Reibwerte. Im hohen Geschwindigkeitsbereich findet Stick-Slip statt und die Reibwerte erhöhen sich z. T. deutlich. Da der Rückweg stabilere Reibwerte liefert, werden im Folgenden nur die Reibwerte für den Rückweg gezeigt.



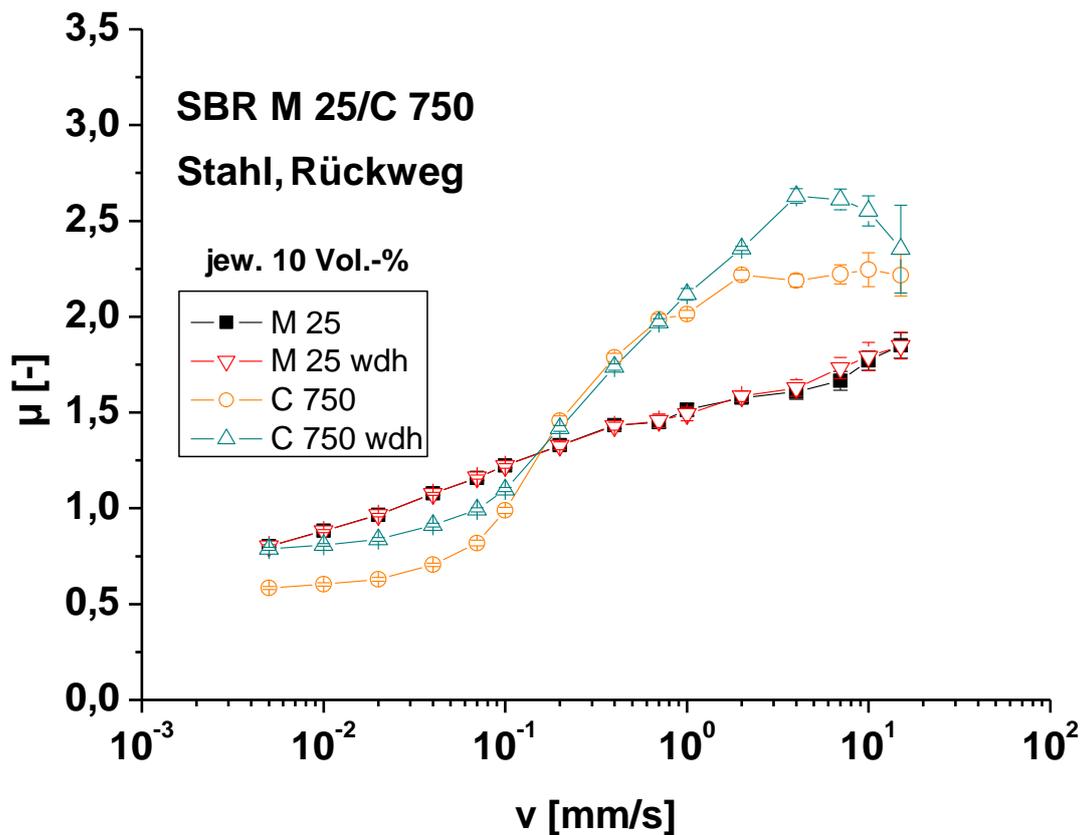
**Abb. 8.14** Gemittelte Reibwerte aus beiden Zyklen (a) und aus den beiden Rückwegen (b) in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit für SBR-Komposite, die einen bestimmten Graphen- bzw. Graphit-Typen oder Ruß N 121 enthalten. Als Substrat wurde feingeschliffener Stahl verwendet.

Des Weiteren wurde die Reibeigenschaften von Ruß-Graphen und CNT-Graphen-Hybrid-Kompositen untersucht (s. Abb. 8.15). Dazu wurde zunächst 2 Vol.-% des Graphen-Typs XGnP C 750 gegen die entsprechende Menge an CNTs (Typ Nanocyl N 7000) ausgetauscht. Oberhalb von 0,1 mm/s steigen die Reibwerte für alle untersuchten Proben mit Ausnahme des Ruß-Komposits deutlich an. Durch den Austausch mit CNTs steigen die Reibwerte gegenüber dem reinen C 750-er System deutlich an. Die CNTs tragen zur höheren Festigkeit des Elastomerkomposits bei, sorgen aber für eine geringere Ausbildung des Schmierfilms. Die höchsten Reibwerte werden für das System erzielt, dass 5 Vol.-% CNTs und 5 Vol.-% des Graphen-Typs XGnP C 750 enthalten. Dabei zeigt sich der Trend, dass die Reibwerte für diese Probe deutlich über den Werten der Proben liegen, die entweder nur Ruß oder das entsprechende Graphen enthalten. Durch die bessere Verteilung der Materialien im Elastomer und die günstigere mechanische Verstärkung könnte die Ausbildung eines Gleitfilms auf der Substratoberfläche verhindert werden. Um diese Annahmen zu verifizieren, müssten weitere Untersuchungen, insbesondere zur Dispersion, z. B. mittels 3-D-TEM, durchgeführt werden.



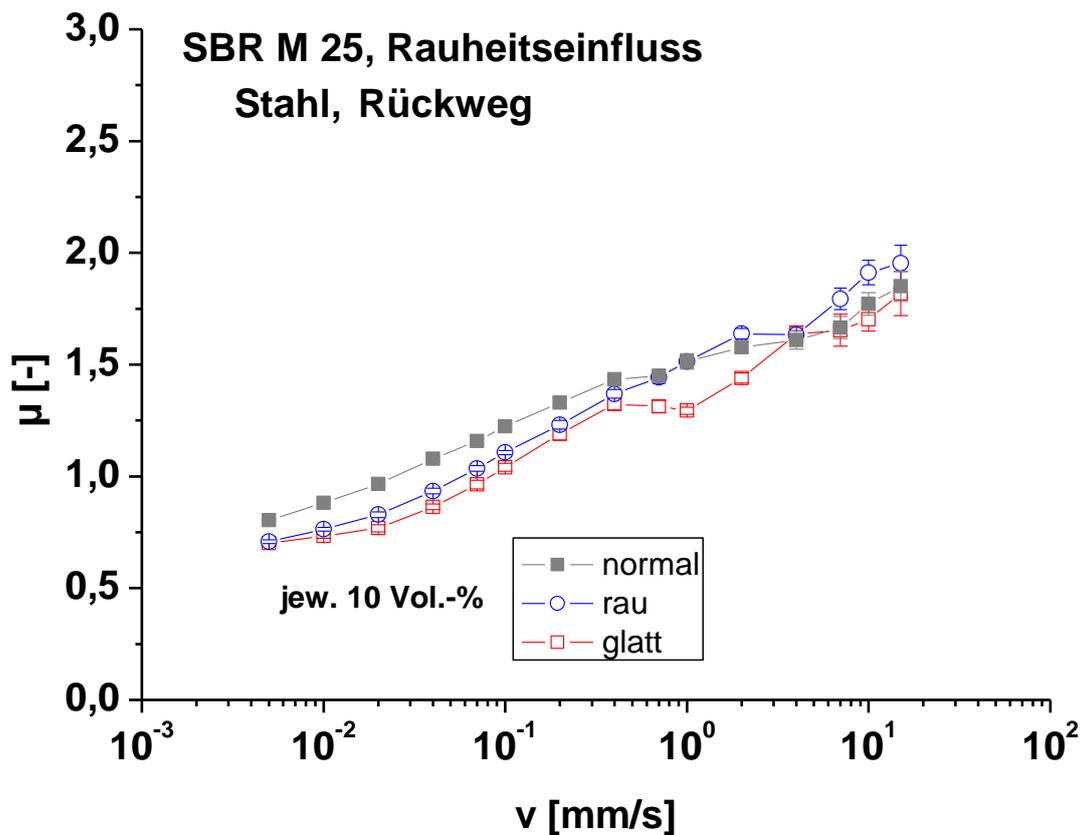
**Abb. 8.15** Gemittelte Reibwerte aus den beiden Rückwegen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit für SBR-Komposite, die den Graphen-Typ XGnP C 750, Ruß N 121 oder eine Mischung aus zwei Kohlenstoffnanomaterialien auf Basis von XGnP C 750 enthalten. Als Substrat wurde feingeschliffener Stahl verwendet.

Es wurde ferner eine Wiederholung der Reibuntersuchungen für die mit den Graphen-Typen XGnP M 25 und C 750 gefüllten Proben durchgeführt (s. Abb. 8.16). Dabei zeigt sich, dass bei der Probe, die den Graphen-Typ M 25 enthält, eine sehr gute Reproduzierbarkeit erreicht wird. Größere Abweichungen ergeben sich hingegen bei der C 750-er Probe. Insbesondere treten diese bei höheren Geschwindigkeiten aufgrund des ausgeprägten Stick-Slip-Verhaltens auf.



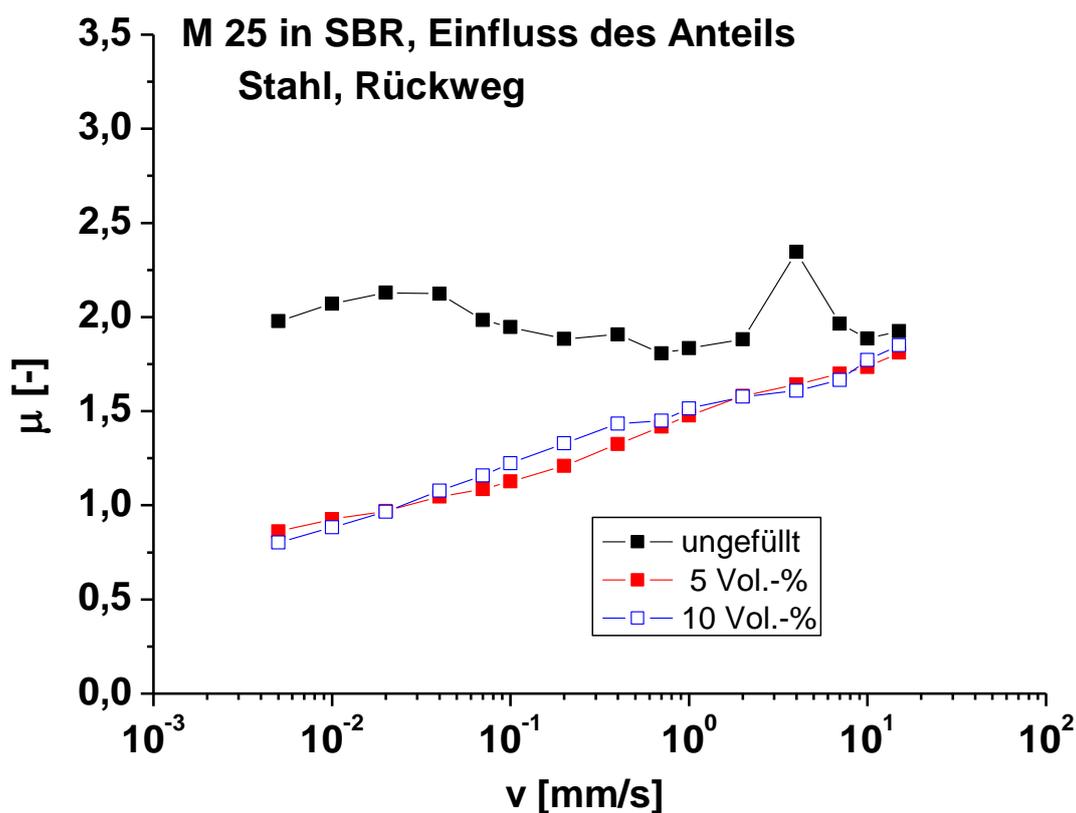
**Abb. 8.16** Wiederholungsmessungen für SBR-Komposite, die 10 V.-% der Graphen-Typen XGNP C 750 oder M25 enthalten. Dargestellt sind die gemittelten Reibwerte und Fehler aus den beiden Rückwegen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Als Substrat wurde feingeschliffener Stahl verwendet.

In Abb. 8.17 ist der Einfluss der Rauheit auf die Reibeigenschaften von SBR-Kompositen, die 10 V.-% der Graphen-Typen XGNP C 750 oder M25 enthalten, dargestellt. Man erkennt, dass die Variation der Elastomerrauheit kaum Einfluss auf die tribometrischen Eigenschaften der Komposite hat.



**Abb. 8.17** Einfluss der Rauheit auf die Reibwerte von SBR-Kompositen, die 10 Vol.-% des Graphen-Typs XGnP M25 enthalten. Dargestellt sind die gemittelten Reibwerte und Fehler aus den beiden Rückwegen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Als Substrat wurde feingeschliffener Stahl verwendet.

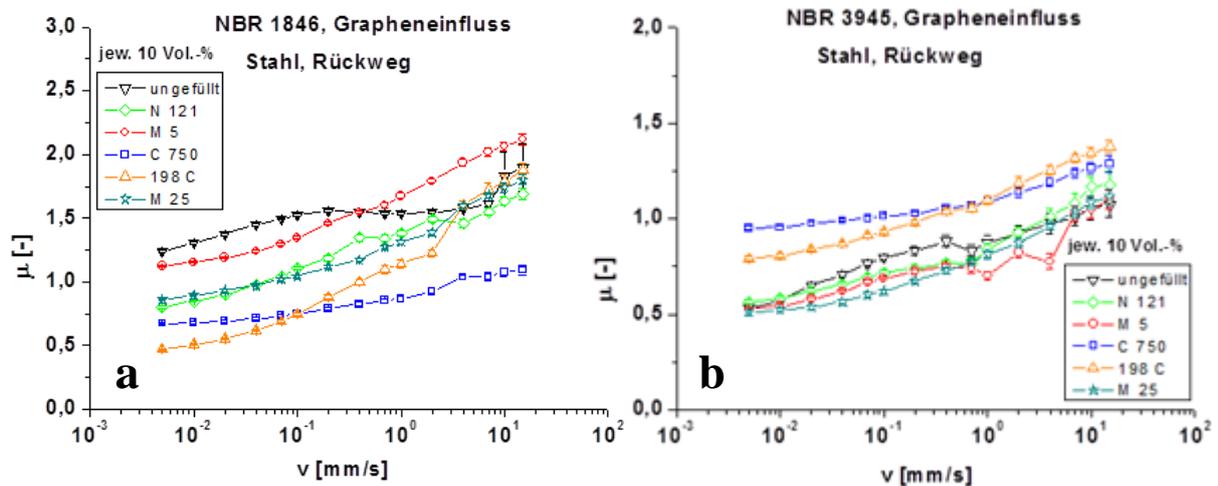
In Abb. 8.18 ist der Einfluss des Graphenanteils am Beispiel vom Typ XGnP M 25 auf die Reibeigenschaften der SBR-Kompositen gezeigt. Bereits ab 5 Vol.-% werden die Reibwerte deutlich reduziert. Eine Erhöhung von 5 auf 10 Vol.-% hat keinen Einfluss auf eine weitere Reduktion der Reibung.



**Abb. 8.18** Einfluss des Graphenanteils (XGnP M25) auf die Reibwerte von SBR-Kompositen. Dargestellt sind die gemittelten Reibwerte aus den beiden Rückwegen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Als Substrat wurde feingeschliffener Stahl verwendet.

Neben SBR wurde auch NBR mit unterschiedlichem ACN-Gehalt untersucht. Die Reibwerte der Proben, die einen ACN-Anteil von 18 % aufweisen (s. Abb. 8.19 a) zeigen bei einem Füllgrad von 10 Vol.-%, dass bei der ungefüllten Probe, wie zu erwarten, die höchsten Reibwerte erzielt werden. Die Reibwerte der M 5-er Probe liegen etwas darunter, steigen mit zunehmender Geschwindigkeit jedoch stark an. Die mit Ruß und dem Graphen-Typ XGnP M 25 gefüllten Proben haben ähnliche Werte und weisen insgesamt geringere Werte als die M 5-er Probe auf. Die niedrigsten Reibwerte werden von mit 198 C und C 750 gefüllten Proben erhalten, jedoch steigen die Reibwerte auch beim Naturgraphit-Komposit mit zunehmender Geschwindigkeit deutlich an. Bei höherem ACN-Gehalt (39 % ACN) ergibt sich ein anderes Gesamtergebnis (s. Abb. 8.19 b): Die Reihenfolge der einzelnen Proben bezüglich der Reibwerte kehrt sich tendenziell um. Die mit 198 C und C 750 gefüllten Proben weisen hier die höchsten Reibwerte auf und die Reibwerte der anderen Elastomerkomposit-Proben liegen sehr dicht beieinander und sind insgesamt etwas kleiner. Der Grund für die umgekehrte Reihenfolge der Proben könnte in dem höheren Sauerstoffanteil der C 750- und 198 C-Komposite liegen, die eine bessere Dispergierung der Kohlenstoffnanomaterialien im Elastomer impliziert. Zudem unterscheiden sich die Reibwerte der Proben insgesamt im

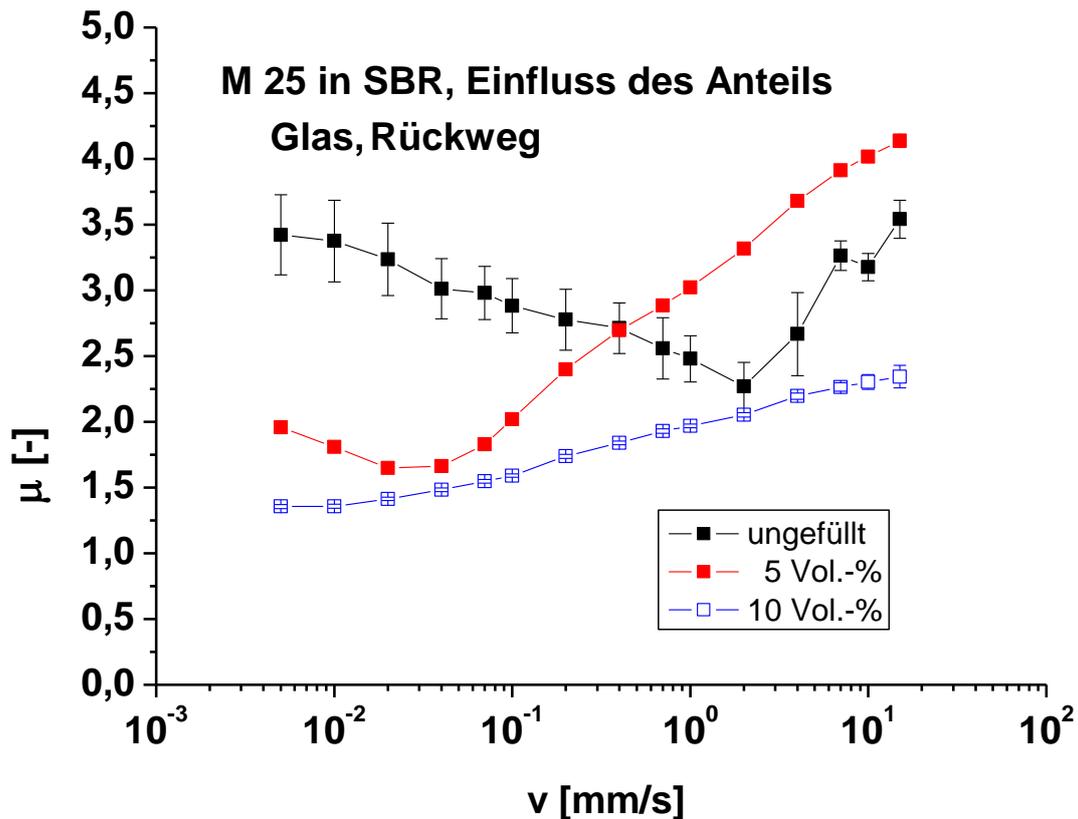
Vergleich zum NBR 1846 weniger stark voneinander. Da sich mit steigendem ACN-Anteil die Elastizität des NBRs verringert, erhält man insgesamt für den NBR 3945 geringere Reibwerte.



**Abb. 8.19** Einfluss des Graphen-Typs auf die Reibwerte von NBR-Kompositen in Abhängigkeit von 18 % ACN (a) und 39 % ACN (b). Dargestellt sind die gemittelten Reibwerte und Fehler aus den beiden Rückwegen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Als Substrat wurde feingeschliffener Stahl verwendet.

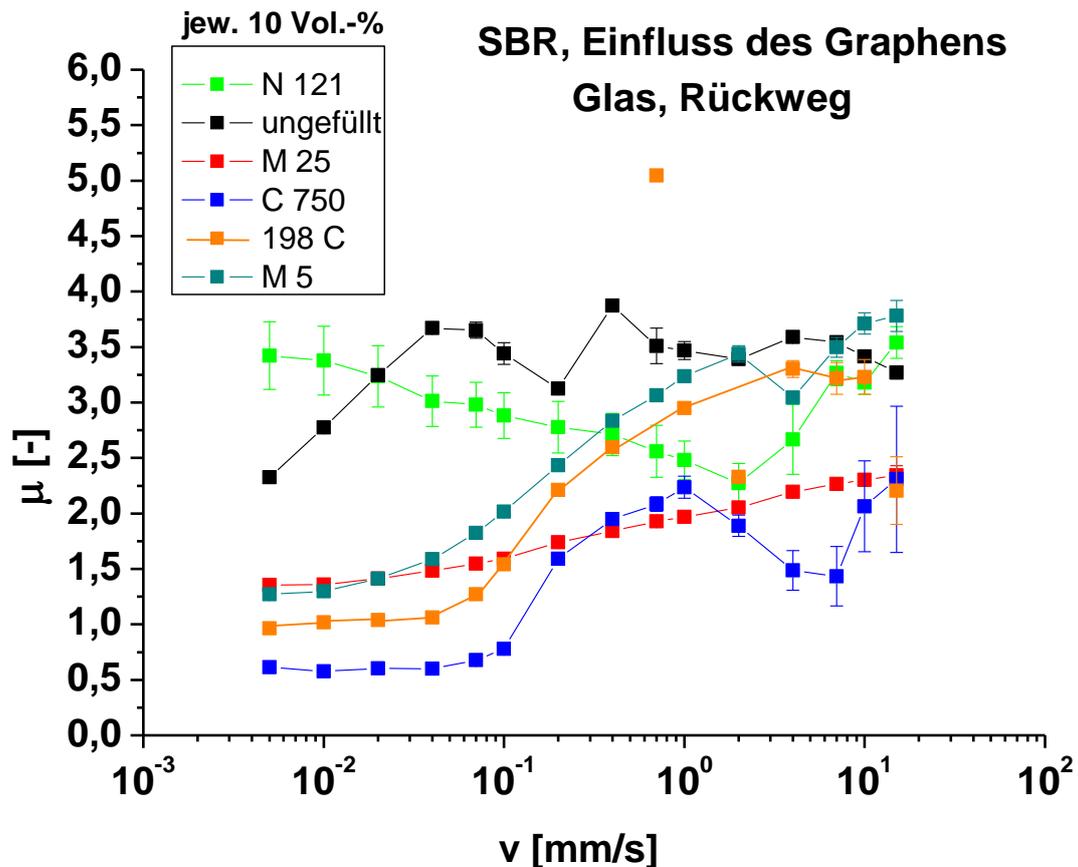
### 8.4.2 Trockenreibung auf Glas

Bei den SBR-Kompositen, die mit dem Graphen-Typ XGNP M 25 gefüllt sind, zeigen sich bei Variation der Oberflächenrauheit des Elastomers auf Glas als Substrat z. T. deutliche Unterschiede in den erhaltenen Reibwerten (s. Abb. 8.20). Die Reibwerte sind bei den beiden raueren Proben im Vergleich zu glatteren Oberfläche bei niedrigeren Geschwindigkeiten deutlich höher. Mit Zunahme der Geschwindigkeit macht sich die Adhäsion bemerkbar und die Unterschiede in den Reibwerten verringern sich. Zudem tritt bei höheren Geschwindigkeiten vermehrt Stick-Slip (Ruckgleiten) auf.



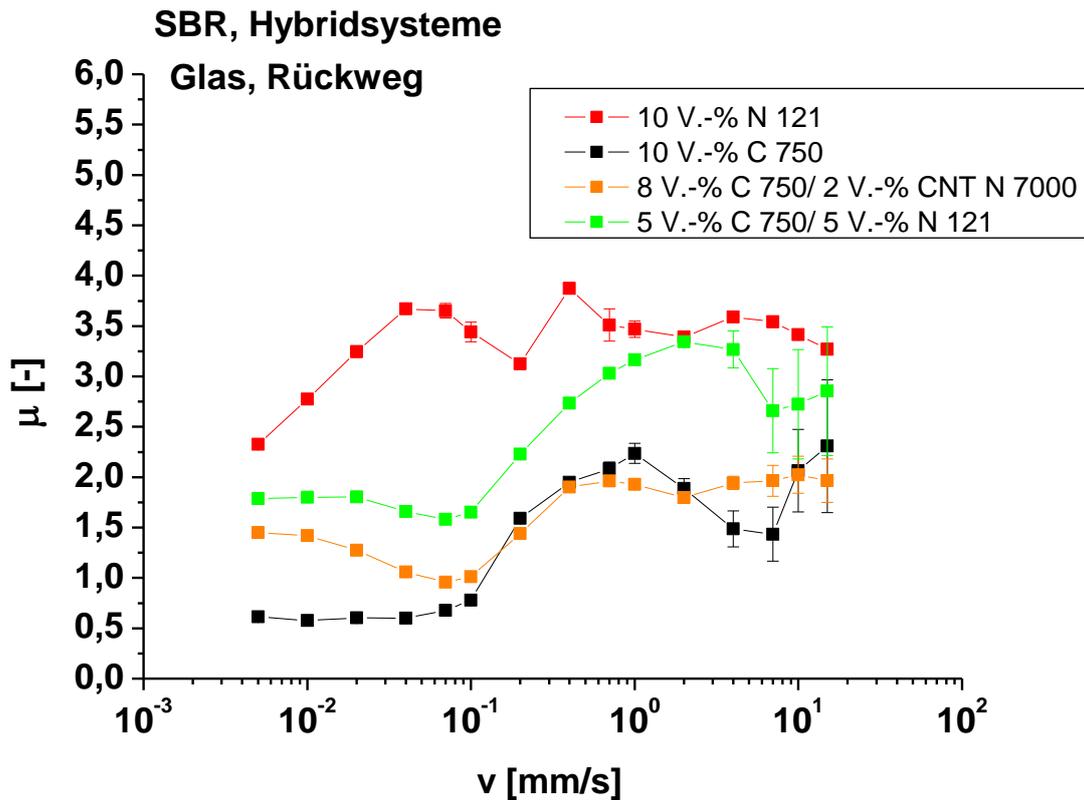
**Abb. 8.20** Einfluss der Rauheit auf die Reibwerte von SBR-Kompositen, die 10 Vol.-% des Graphen-Typs XGnP M25 enthalten. Dargestellt sind die gemittelten Reibwerte und Fehler aus den beiden Rückwegen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Als Substrat wurde Glas verwendet.

Weiterhin wurde der Einfluss der eingesetzten Graphentypen auf die tribometrischen Eigenschaften von SBR-Kompositen auf Glas untersucht. Als Referenzprobe wurde auch hier das mit dem Rußtyp N 121 gefüllte System eingesetzt. In Abb. 8.21 sind dabei die gemittelten Reibwerte aus den jeweiligen beiden Rückwegen gezeigt. Man erkennt hierbei, dass im Unterschied (s. Abb. 8.19 b) zu den Untersuchungen derselben Proben auf Stahl als Substrat aufgrund der Adhäsion, den damit verbundenen Stick-Slip und den Unterschieden in der Polarität von SBR und Glas deutlich höhere Reibwerte resultieren. Die Reihenfolge bleibt bei Glas als Substrat ungefähr gleich, wobei bei den mit C 750 und insbesondere Naturgraphit (198 C) gefüllten SBR-Proben im hohen Geschwindigkeitsbereich ausgeprägter Stick-Slip zu verifizieren ist (s. Abb. 8.21). Die niedrigsten Reibwerte werden auch bei beiden Proben erreicht.



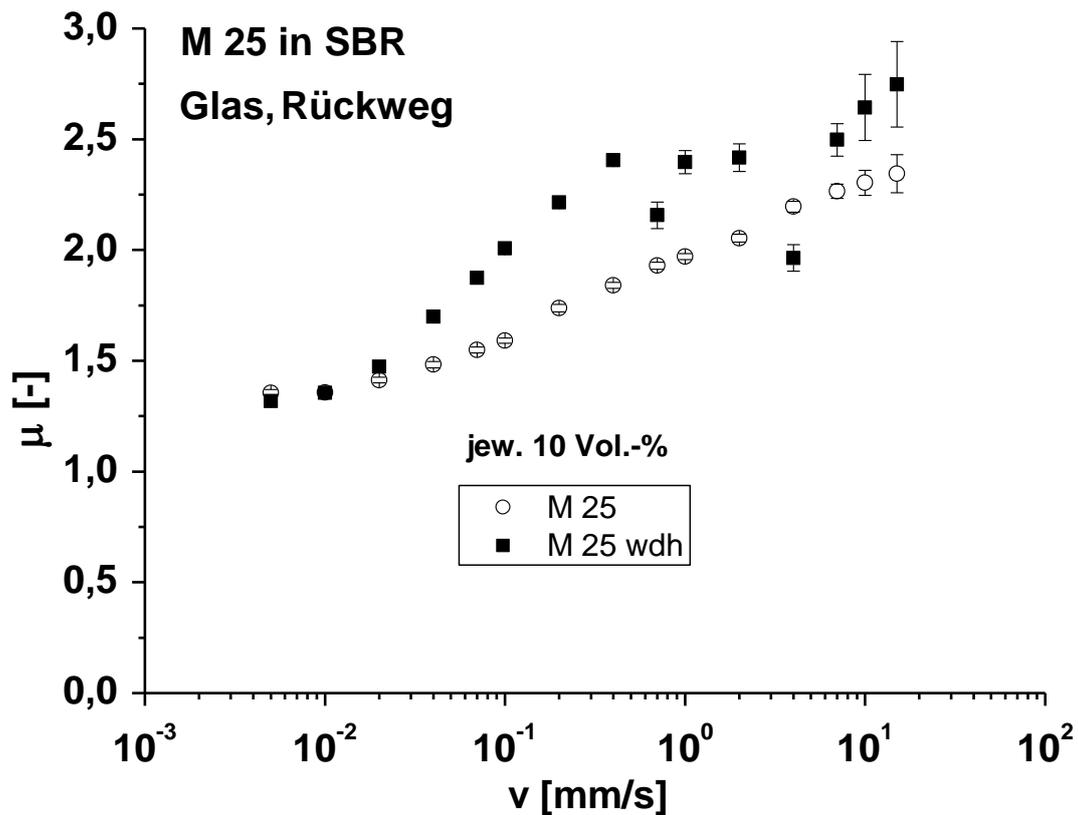
**Abb. 8.21** Gemittelte Reibwerte aus den beiden Rückwegen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit für SBR-Komposite, die einen bestimmten Graphen- bzw. Graphit-Typen oder Ruß N 121 enthalten. Als Substrat wurde Glas verwendet.

Des Weiteren wurde die Reibeigenschaften von Ruß-Graphen und CNT-Graphen-Hybrid-Kompositen auf Glas untersucht (s. Abb. 8.22). Dazu wurde zunächst 2 Vol.-% des Graphen-Typs XGnP C 750 gegen die entsprechende Menge an CNTs (Typ Nanocyl N 7000) ausgetauscht. Diese Probe zeigt im Unterschied zu der Probe, die auf Stahl vermessen wurde (s. Abb. 8.20), nicht die höchsten Reibwerte. Die Reibung ist hier niedriger als bei mit Ruß N 121 gefüllten Probe, die auf Glas aufgrund der hohen Adhäsion mehr als doppelt so hohe Werte aufweist als bei Stahl. Sehr niedrige Reibwerte werden bei Geschwindigkeiten, die kleiner als 0,1 mm/s sind, für das Graphen-C 750-Komposit erreicht. Das CNT-Graphen-Hybrid weist nur etwas höhere Werte auf. Die Probe, die Graphen und Ruß zu gleichen Teilen enthält, liegt -wie zu erwarten- vom Verlauf der Kurven und von den Reibwerten zwischen der Graphen und Ruß-Probe.



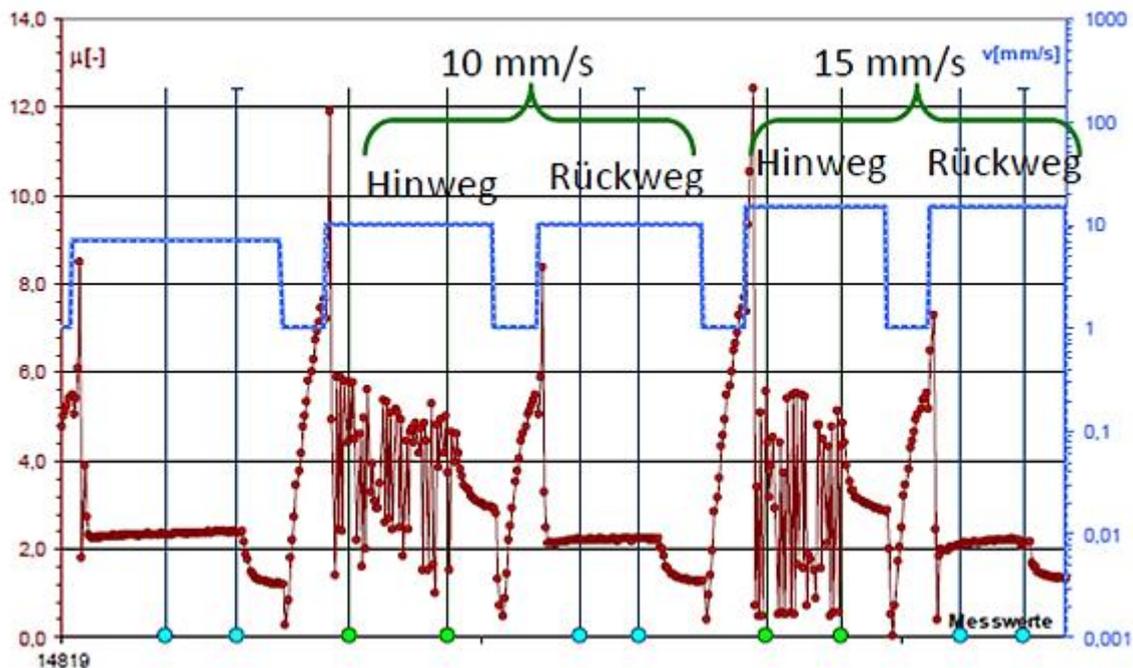
**Abb. 8.22** Gemittelte Reibwerte aus den beiden Rückwegen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit für SBR-Komposite, die den Graphen-Typ XGnP C 750, Ruß N 121 oder eine Mischung aus zwei Kohlenstoffnanomaterialien auf Basis von XGnP C 750 enthalten. Als Substrat wurde Glas verwendet.

In Abb. 8.23 sind die Reibwerte für das SBR-Komposit, das 10 V.-% des Graphen Typs M 25 enthält, dargestellt. Im gesamten Geschwindigkeitsbereich werden Reibwerte zwischen 1 und 2 erreicht. Die Reibwerte der 2. Probe sind nur geringfügig höher, zudem ist ein deutliches Stick-Slip-Verhalten erkennen. Bei Geschwindigkeiten über 10 mm/s erkennt man deutliche Abweichungen der Reibwerte.



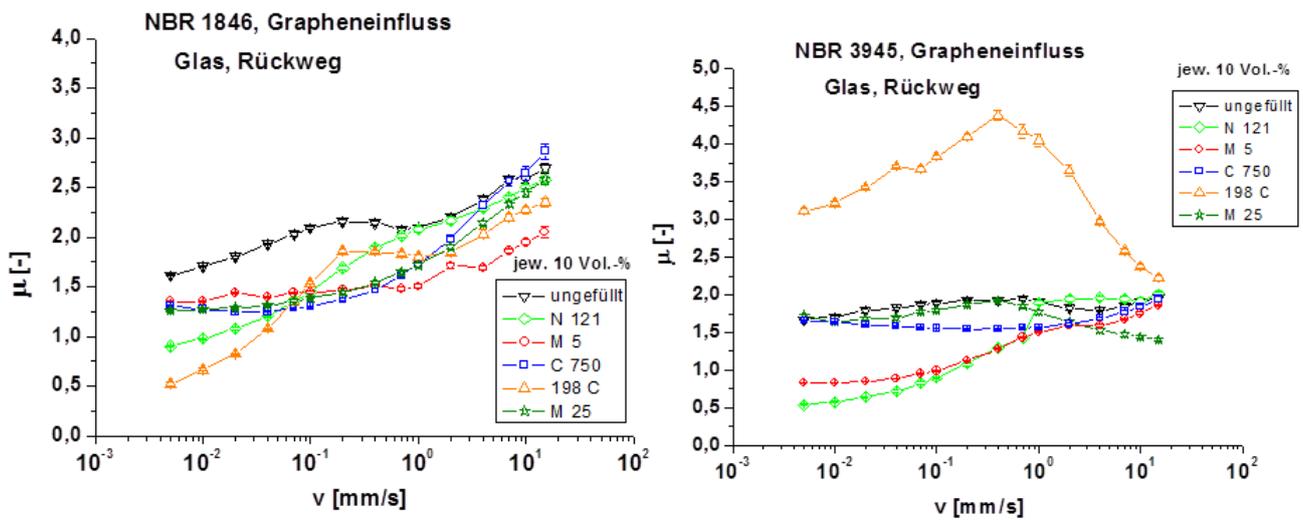
**Abb. 8.23** Wiederholungsmessungen für SBR, das 10 Vol.-% des Graphen-Typs XGnP M 25 enthält. Dargestellt sind die gemittelten Reibwerte und Fehler aus den beiden Rückwegen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Als Substrat wurde Glas verwendet.

Abb. 8.24 zeigt exemplarisch jeweils zwei 1. Zyklen mit den beiden Ästen für Hin- und Rückweg für zwei hohe Geschwindigkeiten anhand der NBR 3945-er Probe, die mit 10 Vol.-% des Graphen-Typs 198 C gefüllt ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Reibwerte von Hin- und Rückweg sehr stark voneinander unterscheiden. Bei sehr hohen Geschwindigkeiten ist ein ausgeprägtes Stick-Slip-Verhalten mit Reibwerten im Bereich von 8 bis 12 festzustellen. Dabei versteht man unter dem Begriff Stick-Slip eine spezielle Form von instabiler Reibung, die als zyklischer Wechsel zwischen Haften, Verspannen, Trennen und Gleiten beschrieben wird (s. Kap. 6.4). Wie bei den vorherigen Ergebnissen ist dabei lediglich der Rückweg auswertbar.



**Abb. 8.24** Darstellung zweier 1. Zyklen mit den jeweiligen beiden Ästen für Hin- und Rückweg für zwei hohe Geschwindigkeiten; aus den Plateaus werden die Reibwerte ermittelt. Gezeigt sind hier die Ergebnisse für das NBR 3945-Komposit, das 10 Vol.-% des Graphen-Typs 198 C enthält und auf Glas vermessen wurde.

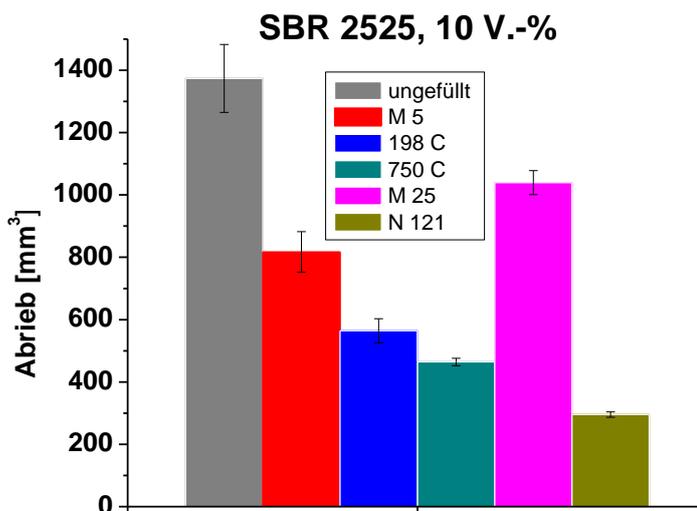
Es wurden anhand von NBR-Proben mit unterschiedlichem ACN-Gehalt Reibuntersuchungen auf Glas durchgeführt (s. Abb. 8.25 a und b). Dabei erkennt man analog zu den Untersuchungen auf Stahl als Substrat, dass sich die Reihenfolge der Reibwerte bei höherem ACN-Gehalt umkehrt. Die Reibwerte der ungefüllten Probe ist hierbei am höchsten, gefolgt von den drei Kompositen, die alle Graphene des Typs XGnP der Fa. XG Sciences enthalten. Im niedrigen Geschwindigkeitsbereich weisen diese Proben höhere Reibwerte auf als die mit Ruß N 121 und Naturgraphit gefüllten SBR-Proben. Sie haben alle einen sehr ähnlichen Verlauf, wohingegen die Graphen-Typen 198 C und der Rußtyp N 121 in SBR im Geschwindigkeitsbereich bis 0,1 mm/s die geringsten Reibwerte aufweisen wie im Fall von Stahl. Während bei den NBR 1846-Proben die Reibwerte mit der Geschwindigkeit deutlich ansteigen, kann man im Fall der M 5 und der Rußprobe bei höherem ACN-Gehalt ebenfalls einen deutlichen Anstieg erkennen. Bei den anderen Proben (C 750, M 25) ändern sich die Reibwerte mit zunehmender Geschwindigkeit kaum. Die Naturgraphit enthaltende Probe zeigt (s. Abb. 8.24) ein besonders ausgeprägtes Stick-Slip Verhalten; zudem nimmt der Reibwert um mehr als das Doppelte zu. Die umgekehrte Reihenfolge der Proben bzw. der Reibwerte ist auf den ACN-Anteil und möglicherweise auch auf die Polarität und spezifischen Oberflächen (s. BET-Werte) der eingesetzten Nanokohlenstoffmaterialien zurückzuführen. Die Ursachen dafür sind jedoch noch nicht ganz verstanden und es sind weitere Messungen notwendig um dies zu verifizieren.



**Abb. 8.25** Einfluss des Graphen-Typs auf die Reibwerte von NBR-Kompositen in Abhängigkeit von 18 % ACN (a) und 39 % ACN (b). Dargestellt sind die gemittelten Reibwerte und Fehler aus den beiden Rückwegen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Als Substrat wurde Glas verwendet.

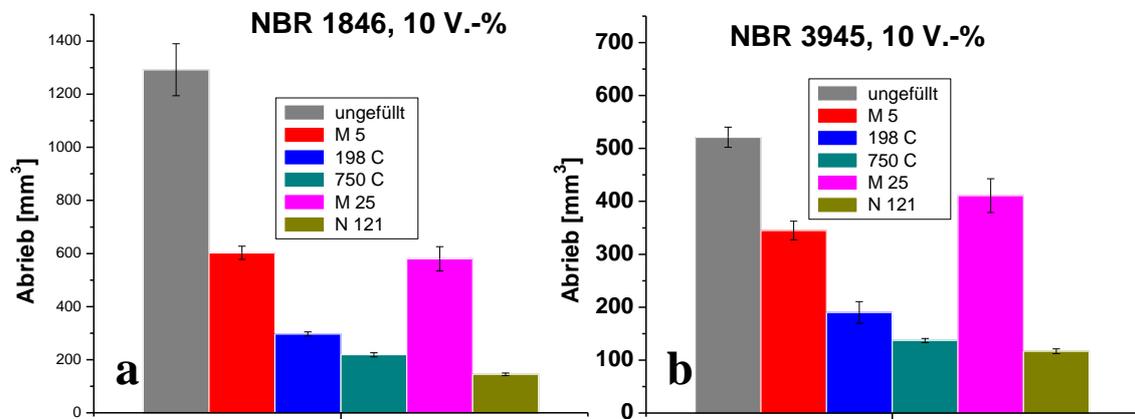
## 8.5 Abriebuntersuchungen

An den SBR und NBR-Kompositen wurden Abriebexperimente nach DIN 53516 durchgeführt. In Abb. 8.26 und 8.27 a und b sind Versuche an einer L-SBR- und an zwei NBR-Komposit-Reihen mit jeweils 10 Vol. % Füllstoff bzw. das ungefüllte Elastomer wiedergegeben. 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 Abriebeigenschaften 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. Der zweithöchste Abrieb zeigt sich bei der mit M 25 gefüllten Probe. Der Wert liegt dabei mit über 1000 mm<sup>3</sup> im Fall von SBR bzw. 600 mm<sup>3</sup> bei NBR recht hoch. Ursache dafür könnte die schlechtere Dispersion von M 25 in SBR sein (vgl. Abb. 8.6 a und b) sein. Im Gegensatz dazu sind die Werte aufgrund der guten Verteilung der Agglomerate bei dem Graphen-Typ XGNP 750 C nach Ruß N 121 am niedrigsten.



**Abb. 8.26** Abriebexperimente nach DIN 53516 an SBR-Kompositen, die einen bestimmten Graphen- bzw. Graphit-Typen oder Ruß N 121 enthalten.

Bezüglich der Abrieb-Ergebnisse an den NBR-Kompositen kann man einen sehr ähnlichen Trend mit kleinen Abweichungen feststellen (s. Abb. 8.27 a und b). Der ACN-Gehalt hat demzufolge keinen Einfluss auf die Dispersion der Proben und damit auch nicht auf den Abrieb.



**Abb. 8.27** a und b: Abriebexperimente nach DIN 53516 an NBR-Kompositen mit unterschiedlichem ACN-Gehalt, die einen bestimmten Graphen- bzw. Graphit-Typen oder Ruß N 121 enthalten.

## 9. Experimentelle Methoden und Materialien

### 9.1 Probenherstellung und Charakterisierung

#### 9.1.1 Unbeschichtete und beschichtete Elastomerkomposite

Als Elastomere wurden S-SBR 2525 und EPDM mit jeweils 50 phr Ruß N 339 bzw. N 550 gewählt. Die Proben wurden durch ein konventionelles Schwefel-Vulkanisationssystem mit jeweils definierter Oberflächenrauheit durch Anwendung unterschiedlich rauer Vulkanisationsplatten hergestellt. Diese wurden von Fa. Paulmann (Hannover) oberflächenmodifiziert. Dabei wurden sehr glatte (durch verchromte bzw. polierte Vulkanisationsplatten) wie auch auch raue (durch glasgeperlte Vulkanisationsplatten) Probenoberflächen erzeugt. Die Vulkanisation der Proben wurde bei 160° C durchgeführt. Die Vulkanisationszeit betrug hierbei  $t_{90} + 2$  min für 2 mm dicke Platten.

Zur Verbesserung der Haftung der Lacke auf den entsprechenden Elastomeren wurde eine geeignete Vorbehandlung (Reinigung mit Isopropanol und nachfolgende Gasphasenfluorierung) der Elastomeroberfläche durchgeführt. Folgende Lacke wurden verwendet: 1-Komponenten PUR-Lack mit PTFE-Partikeln (PTFE), 1-Komponenten Polyurethan-Lack ohne Partikel (TPU), 2-Komponenten PUR-Lack (PU) mit Vernetzer, PUR-Lack mit Polysiloxan, PTFE-Partikeln und Vernetzer (PDMS). Die Applikation der Lacke erfolgte mittels Spritztechnik am Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen e. V. (FILK) in Freiberg. Um den Lack dauerhaft auf der Oberfläche zu fixieren wurden die mit Lack beschichteten Proben für 2-5 min bei 120-140°C behandelt. Die unterschiedlichen Lackschichtdicken von ca. 5 bis 40 µm wurden bei variierendem Feststoffgehalt der Lacke erzielt. Die Kontrolle der Schichtdicken erfolgte nach dem Trocknen bzw. Aushärten mittels Profilometer und Rasterelektronenmikroskopie.

#### 9.1.2 PAOS-Elastomerkomposite

Die prinzipielle Vorgehensweise der Dispergierung unter Zusatz von Ethanol erfolgte nach folgenden Schritten:

- Dispergieren der Partikel in Ethanol oder PAOS: 12 h rühren, anschließend 5–12 min. US-Horn, 4 min Ultra-Turrax,
- Bei Vordispersion in Ethanol: Zugabe von PAOS in unterschiedlichen Konzentrationen und erneute US-Behandlung, evtl. Entfernen des Lösungsmittels

- Bestimmung der Partikelgrößen und –verteilung in einer 0,05 %-igen ethanolischen Lösung mittels Zetasizer (Malvern) und TEM sowie Beurteilung der Stabilität der Dispersionen.

In Ethanol wurde nur dann vordispersiert, wenn die Partikel nicht direkt in PAOS dispersiert werden konnten. Aus den Dispersionen wurde das restliche Ethanol entfernt und die Dispersionen für die Einarbeitung in Elastomeren bereitgestellt.

An die einzelnen Modifizierungsschritte schloss sich jeweils die Charakterisierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften an. Die chemische Zusammensetzung der modifizierten Precursoren (PAOS) wurde mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie kontrolliert. Die Molmassen der Precursoren wurden mittels GPC-Messungen bestimmt und liegen im Bereich zwischen  $M_n=1700 - 1900$  und  $M_w = 3000 - 3400$  Da. Der Verzweigungsgrad wurde mit 0,50 bis 0,55 bestimmt. Die  $\text{SiO}_2$ -Gehalte liegen bei ca. 50 %. Modifiziertes PAOS wurde mit Modifizierungsgraden zwischen 3 und 20 % der Endgruppen hergestellt. An dieser Stelle wird auf die Literatur bzw. andere Arbeiten verwiesen [255, 257, 258]. Als Elastomere wurden NBR und EPDM eingesetzt. Die Rezepturen der Mischungen sind in Abb. 9.1 und in Abb. 9.2 dargestellt. Dabei bedeuten: CBS: N-Cyclohexyl-2-Benzthiazylsulfenamid und DPG: Diphenylguanidin sowie MBT: 2-Mercaptobenzothiazol und ZBEC: Zinkdibenzylthiocarbamat. Die Vulkanisation der Proben wurde bei  $160^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Vulkanisationszeit betrug hierbei  $t_{90} + 2$  min für 2 mm dicke Platten. Um zu untersuchen, wie sich die Reibung von Elastomeren minimieren lässt, wurden modifizierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel (Durchmesser: 100–120 nm, 10 Gew.-% im Verhältnis zu PAOS) in Hexadecyl-modifiziertem PAOS (in Mengen von 4 phr, 10 und 20 phr) während des Mischprozesses in die Polymermatrix eingelagert. Damit PAOS an die Oberfläche gelangt, um dort mit der Luftfeuchtigkeit Kieselsäure und eine stabile, reibungsverringende Schicht zu bilden, wurden die Proben einmalig getempert. Bei einer Luftfeuchtigkeit von 90 % r. H. und  $60^\circ\text{C}$  betrug die Temperungsdauern 24, 48 und 96 Stunden.

<b>EPDM</b>		
	<b>EPDM mit Ruß</b>	<b>EPDM ohne Ruß</b>
Keltan 512	100,0	100,0
Ruß N 550	50,0	0,0
Zinkoxid	5,0	5,0
Stearinsäure	1,0	1,0
Schwefel	1,5	1,5
ZBEC	1,5	1,5
Rhenogran Geniplex 80	0,6	0,6
MBT	0,6	0,6
DPG	0,6	0,6

**Abb. 9.1** Bestandteile der EPDM-Mischung in phr

<b>NBR</b>		
	<b>NBR mit Ruß</b>	<b>NBR ohne Ruß</b>
Perbunan Nt 2870 F	100,0	100,0
Ruß N 330	50,0	0,0
Zinkoxid	5,0	5,0
Stearinsäure	1,0	1,0
Schwefel	1,5	1,5
CBS	2,0	2,0
DPG	0,5	0,5
MBT	0,6	0,6

**Abb. 9.2** Bestandteile der NBR-Mischung in phr

### 9.1.3 Graphen und Graphit basierte Elastomerkomposite

In Abb. 9.3 ist eine Rezeptur für eine Mischung auf Basis von 10 Vol.-% Graphen und SBR exemplarisch dargestellt. Die Herstellung der anderen Proben erfolgte analog. Bei den Hybrid-Systemen wurden beide Kohlenstoffnanomaterialien gemischt und in 3-4 Portionen in den Innenmischer (Haake 3000, Drehzahl 50 Umdrehungen/min) gegeben. Die Gesamtmischzeit betrug 20 Minuten. Das Vernetzersystem (Schwefel, CBS) wurde anschließend innerhalb von 5 Minuten auf der Walze eingearbeitet. Die Vulkanisation der

Proben wurde bei 160°C durchgeführt. Die Vulkanisationszeit betrug hierbei  $t_{90} + 2$  min für 2 mm dicke Platten.

<b>Buna VSL 2525</b>	<b>100,0</b>
<b>Graphen/Ruß</b>	<b>25,0/22,5</b>
<b>Zinkoxid</b>	<b>3,0</b>
<b>Stearinsäure</b>	<b>1,5</b>
<b>Schwefel</b>	<b>1,7</b>
<b>CBS</b>	<b>2,5</b>

**Abb. 9.3** Rezeptur für eine Mischung auf Basis von 10 Vol.-% Graphen bzw. 10 Vol.-% Ruß N 121 und SBR (Buna VSL 2525) in phr

Neben dieser Basisrauheit wurden zusätzlich für die SBR-XGnP M25-Probe eine sehr glatte (Mittenrauwert:  $0,4 \pm 0,1$   $\mu\text{m}$ , ermittelt aus UST-Tastschnittgerät) und eine sehr raue Vulkanisations-Oberfläche (Mittenrauwert:  $1,7 \pm 0,1$   $\mu\text{m}$ , ermittelt aus UST-Tastschnittgerät) ausgewählt.

### 9.1.4 PTFE-Probekörper

Die PTFE-Probekörper (Länge: 3 cm, Breite: 2 cm, Dicke: ca. 2 mm) wurden zu beiden Seiten mit Schleifpapier (Körnungsgrad 240, vgl. Abb. 6.1 b und 6.2 b) abgedeckt und bei 30 bar für 3 min verpresst. Anschließend wurden die Probekörper 2 h in einem Ultraschallbad (Lösungsmittel: 2-Propanol) gereinigt und getrocknet.

## 9.2 Untersuchungen zur Topographie, Schichtdicke und Rauheit

### 9.2.1 Topographie

Die Topographie wurde mittels verschiedener Methoden untersucht. Dabei wurden die Digital-, das Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskop eingesetzt.

#### 9.2.1.1 Digitalmikroskopie

Für topographische Untersuchungen wurde ein Digitalmikroskop der Fa. Keyence (VHX-600) eingesetzt.

### **9.2.1.2 Rasterelektronenmikroskopie**

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) wurden mit Hilfe des Gerätes Zeiss "EVO MA 10" mit einem Wolfram-Filament aufgenommen. Dabei wurden sowohl SE- (Sekundärelektronen) als auch BSE (Rückstreuelektronen)-Aufnahmen angefertigt (BSE-Messungen am FILK e. V.: REM XL30 ESEM, Baujahr 1998, Philips Electron Optics GmbH).

### **9.2.1.3 Weißlichtinterferometrie**

Es wurde ein Weißlichtinterferometer („FRT-CWL 300“, laterale Auflösung:  $< 2\mu\text{m}$ ; Höhenauflösung: 3 nm) der Fa. FRT (Fries Research & Technology GmbH) verwendet. Die gemessenen Rohdaten zur Darstellung der Topographie wurden unter Verwendung des Softwareprogramms „Igor“ nach Abzug der Ebene berücksichtigt.

## **9.2.2 Rauheitsuntersuchungen**

### **9.2.2.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)**

Die Rauigkeit der Proben wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (Topometrix Explorer 2000) untersucht und der arithmetische Mittenrauwert  $R_a$  als Rauheits-Kenngröße verwendet. Der  $R_a$ - Mittelwert wurde aus jeweils fünf Einzelmesswerten pro Probenkonfiguration berechnet.

### **9.2.2.2 Weißlichtinterferometrie**

Aus den mittels Weißlichtinterferometrie gewonnenen Daten wurden aus Höhenprofilen Standardabweichungen ermittelt, die als Rauheitsparameter verwendet wurden. Gleichzeitig wurden vergleichend  $R_a$ -Werte aus der Software von Igor berechnet.

### **9.2.2.3 Tastschnittgerät (Universal Surface Tester, UST)**

Die arithmetischen Mittenrauheitswerte ( $R_a$ -Werte) wurden mittels Tastschnittverfahren (UST<sup>®</sup> 1000, Fa. Innowep, Würzburg) in einem Scan-Bereich von 40 mm ermittelt. Es wurden jeweils fünf Messungen pro Probekonfiguration herangezogen. Die weiteren Meßparameter waren: Abstand: 40 mm, Geschwindigkeit: 3 mm/s, Kraft: 10 mN, Taster: 90° Diamant.

### **9.2.3 Schichtdickenuntersuchungen**

Die Schichtdicke konnte durch Einsatz eines Digitalmikroskops der Fa. Keyence (Typ VHX-600) erhalten werden. Dabei wurden insgesamt 25 Einzelmessungen (5 Messungen an 5 unterschiedlichen Stellen) durchgeführt. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (Zeiss EVO MA 10, W-Filament, 0,2-30 kV, SE/BSE-Detektor) wurden vergleichende Schichtdickenuntersuchungen (5 Messungen pro Probe) durchgeführt.

## **9.3 Chemische Charakterisierung der Proben**

### **9.3.1 ATR-FTIR-Untersuchungen**

Für ATR-FTIR-Untersuchungen (abgeschwächte Totalreflexions-FTIR-Spektroskopie, engl. attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy) wurde ein Gerät der Firma Thermo Nicolet Nexus mit einem Germanium-Kristall eingesetzt. Die Eindringtiefe liegt bei ca. 0,1 - 3  $\mu\text{m}$ . Die laterale Auflösung beträgt ca. 15  $\mu\text{m}$ . Die Nachweisgrenze kann mit ca. 0,1 - 1 % angegeben werden.

### **9.3.2 REM-EDX-Untersuchungen**

Mittels REM (Typ Zeiss "EVO MA 10", Wolfram-Filament, s. Kap. 9.2.1.2), das mit einem EDX-Detektor der Firma Oxford Instruments, Typ "INCA EDS 8100" (Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. energy dispersive X-ray spectroscopy) gekoppelt ist, wurde die Elementzusammensetzung der Lacke untersucht. Die Informationstiefe liegt bei ca. 1  $\mu\text{m}$ . Die laterale Auflösung beträgt ca. 0,3  $\mu\text{m}$ . Als Nachweisgrenze erhält man ca. 0,1 - 1 %.

### **9.3.3 XPS-Untersuchungen**

XPS-Messungen (Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie, engl. X-ray photoelectron spectroscopy) der Lackkomposite (s. Kap. 6.2) wurden mit einem Gerät der Firma Thermo VG Scientific, Typ ESCALAB 250, von der Fa. Nanoanalytics GmbH (Münster) durchgeführt (Verwendung monochromatischer Al Ka-Röntgenstrahlung: 15 kV, 150 W, 500  $\mu\text{m}$  Spotgröße). Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung vorgenommen. Die Informationstiefe liegt bei etwa 5-10 nm, die Nachweisgrenze bei ca. 0,5 bis 1 %. Die XPS-Untersuchungen der PAOS-Komposite wurden am DWI in Aachen durchgeführt (s. Kap. 7.2.2), [257].

## 9.4 Kontaktwinkeluntersuchungen

### 9.4.1 Methode des liegenden Tropfens (sessile drop)

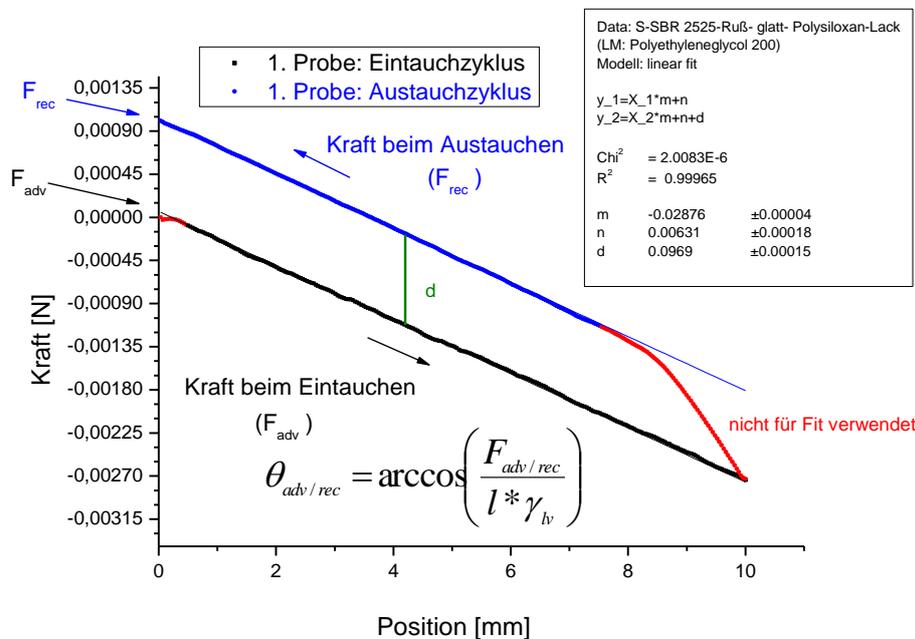
Die Oberflächenspannung wurde mittels OCA 20 Kontaktwinkelmessgerät (Data Physics) mit der Methode des liegenden Tropfens (sessile drop) bestimmt, also ohne Berücksichtigung dynamischer Effekte der Be- und Entnetzung. Der Tropfen wurde auf die Oberfläche abgesetzt und nach 1 sec. wurde ein Tropfenkonturbild aufgenommen [246]. Zur Anpassung an die Tropfenkontur wurde das Ellipsenfit-Verfahren angewendet, bei dem man einen linken und rechten Wert für den Kontaktwinkel erhält und damit eine Kontrolle, inwieweit der Tropfen verformt wurde [178]. Es wurden nur Kontaktwinkel berücksichtigt, deren Unterschied kleiner als  $1^\circ$  zwischen beiden Werten war. Beide Werte wurden anschließend gemittelt. Die Messgenauigkeit des Videosystems liegt bei  $\pm 0,3^\circ$ . Das Tropfenvolumen lag bei  $(6 \pm 0,2) \mu\text{l}$ . Als Testflüssigkeiten verwendete man Wasser, Diiodomethan und Ethylenglykol.

Es wurden 35 Einzelmessungen pro Lösungsmittel durchgeführt. Als Referenzsubstanz wurde im Zuge der Untersuchungen mit Isopropanol gereinigtes Polypropylen (PP Hostalen PPN 1060 natur) verwendet. Der aus den drei Durchschnittskontaktwinkelwerten der Testflüssigkeiten (aus jeweils 35 Messungen pro Flüssigkeit) berechnete Gesamtwert der Oberflächenenergie betrug  $30,4 \text{ mJ/m}^2$  mit einem polaren Anteil von  $0,2 \text{ mJ/m}^2$  und einem unpolaren Anteil von  $30,2 \text{ mJ/m}^2$ . Eine Wiederholungsmessung ergab einen Gesamtwert der Oberflächenenergie von  $30,6 \text{ mJ/m}^2$  mit einem polaren Anteil von  $0,1 \text{ mJ/m}^2$  und einem unpolaren Anteil von  $30,5 \text{ mJ/m}^2$ . Dieser Gesamtwert weicht nur sehr geringfügig vom Herstellerwert [275] und mittels Goniometermethode ermitteltem Wert ab [276]. Die Rauheit der PP-Probenoberfläche wurde aus AFM-Untersuchungen bestimmt (s. Kap. 9.2.2.1). Der  $R_a$ -Wert liegt bei  $(77 \pm 12) \text{ nm}$ .

Die Kontaktwinkelmessungen wurden bei  $(22,7 \pm 1)^\circ\text{C}$  und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von  $(50 \pm 5)\%$  durchgeführt. Die Oberflächenenergien wurden aus den gemessenen Kontaktwinkeldaten nach dem Verfahren von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble bestimmt (s. Gl. 4.16 in Kap. 4.5.3), [230]. Als Probenrauheiten wurden die in Abb. 5 a und 5 e (s. Kap. 5.2.1) dargestellten beiden glatten und rauen Oberflächen für die Untersuchungen der unbeschichteten Proben herangezogen. Die in Abb. 5 b dargestellte (leicht angeschliffene Oberfläche) wurde für die PAOS-Proben verwendet (s. Kap. 5.2.1). Die Probengeometrie umfasste Proben mit einer Länge von 3 cm und einer Breite von 1 cm; die Dicke der Proben betrug ca. 2 mm. Alle Längen wurden mittels Schieblehre mit einer Meßgenauigkeit von 0,01 mm bestimmt.

## 9.4.2 Modifizierte Wilhelmy-Methode

Die Benetzungseigenschaften der Elastomere und ihrer beschichteten Analoga wurden mittels modifizierter Wilhelmy-Plattenmethode untersucht. Dabei wurde ein DCAT 11-Messgerät der Firma Data Physics Instruments GmbH verwendet. Die herkömmliche Wilhelmy-Methode, mit deren Hilfe die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten bestimmt wird, wurde dahingehend modifiziert, dass anstelle einer DIN-genormten und aufgerauten Platinplatte ein Probekörper definierter Abmessungen verwendet wurde. Die Probengeometrie umfasste Proben mit einer Länge von 3 cm und einer Breite von 1 cm; die Dicke der Proben betrug ca. 2 mm. Alle Längen wurden mittels Schieblehre mit einer Meßgenauigkeit von 0,01 mm bestimmt. Die Messungen wurden bei einer Geschwindigkeit von 0,1 mm/s durchgeführt [277]. Als Lösungsmittel wurden Wasser, Ethylenglykol, eine Mischung aus Wasser und Ethylenglykol im Verhältnis 8:2 sowie Thiodiethanol und PEG 200 eingesetzt. Es wurden dabei jeweils der erste Ein- und Austauschzyklus an drei verschiedenen Proben einer Probenkonfiguration für jedes Lösungsmittel untersucht. Aus den ermittelten Kraftwerten, der benetzbaren Länge des Probekörpers sowie aus der Oberflächenspannung der Flüssigkeit wurde der jeweilige Fortschritt- und Rückzugswinkel einer Probe berechnet. Die Kontaktwinkelhysteresewerte wurden aus der Differenz von Fortschritt- und Rückzugswinkel ermittelt. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von  $(23,3 \pm 1)^\circ\text{C}$  durchgeführt. In Abb. 9.4 ist der Eintauch- und Austauschzyklus anhand einer mit Polysiloxan-Lack beschichteten SBR-Probe exemplarisch dargestellt.

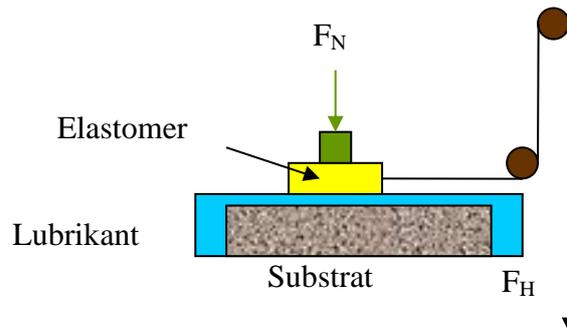


**Abb. 9.4** Der Eintauch- und Austauschzyklus einer mit Polysiloxan-Lack beschichteten SBR-Probe und die Wilhelmy-Gleichung ( $\theta_{adv/rec}$ : Vor- und Rückzugswinkel  $[\circ]$ ;  $F_{adv/rec}$ : Kraft beim Ein- bzw. Austauchen [N];  $\gamma_{lv}$ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit [mN/m];  $l$ : benetzbare Länge [m])

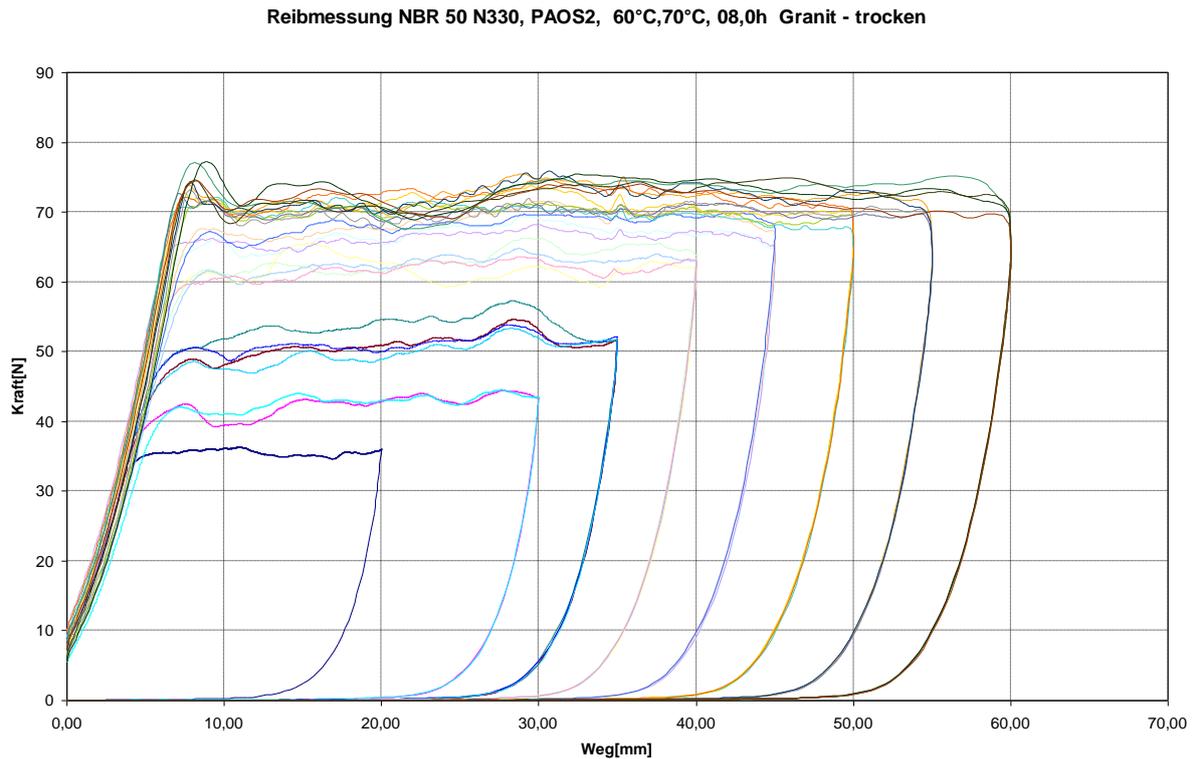
## 9.5 Tribometrische Untersuchungen

### 9.5.1 Zwick-Universal-Prüfmaschine

Das Reibverhalten wurde für verschiedene stationäre Geschwindigkeiten auf unterschiedlichen Substraten ohne Lubrikant untersucht. Für Messungen mit Lubrikant steht ein Becken zur Verfügung. Die Messungen wurden mit einer Zugprüfmaschine durchgeführt (s. Abb. 9.5). Dabei wurde eine  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  große Probe durch frei wählbare konstante Gewichte beschwert und so unter einem typischen Druck von  $12,3 \text{ kPa}$  mit konstanter Geschwindigkeit horizontal über die ebene Substratfläche gezogen und die resultierende Reibkraft mit einer Kraftmessdose gemessen. Die Geschwindigkeit wurde diskret im Intervall  $0,01 \text{ mm/s}$  bis  $30 \text{ mm/s}$  variiert. Daraus ergeben sich Kurvenscharen verschiedener Geschwindigkeiten desselben Versuchs, die als Beispiel in Abb. 9.6 als Seriengrafik zusammengefasst sind.



**Abb. 9.5** Schema des Versuchsstandes (optional mit Lubrikant), [257]



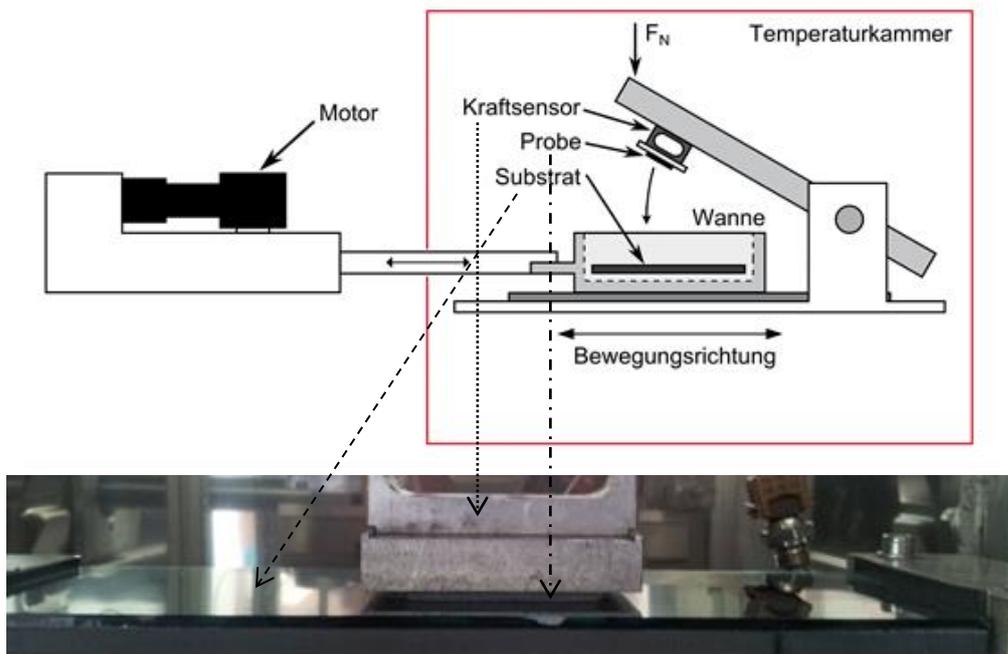
**Abb. 9.6** Seriengrafik, dargestellt am Beispiel einer partikelfreien PAOS-Probe (Temperungsdauer: 8 h ) auf Granit, [257]

### 9.5.2 Tribometer

Für die tribometrischen Untersuchungen wurde ein speziell entwickeltes Tribometer verwendet (s. Abb. 9.7). Die 2 mm dicken und 5 cm langen und breiten Proben wurden bei Raumtemperatur (20°C) mit stationärer Geschwindigkeit und unter einer konstanten Normalkraft bzw. Anpresskraft (10 N) und konstanten Druck 4 (kPa) über die Substrate bewegt und die dabei resultierenden Reibkräfte gemessen. Für das Zusatzgewicht betrug die Anpresskraft 120 N. Die Geschwindigkeit wurde im Bereich von  $5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  bis  $15 \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  variiert. Dabei wurden in jeweils 2 Zyklen 2 Äste, die jeweils dem Hin- und Rückweg entsprechen, (1. Zyklus: 1. Ast: Hinweg und 2. Ast: Rückweg; 2. Zyklus: 3. Ast: Hinweg und 4. Ast: Rückweg) gemessen. Für jede Geschwindigkeit wurde die Reibkraft mittels lateral empfindlichen Kraftdetektors durch stationäre lineare Bewegung der Probe relativ zum Substrat gemessen. Die Daten wurden über ein LabView-Programm erfasst und anschließend das Gleitplateau ausgewertet.

Aus den bei verschiedenen Geschwindigkeiten ausgewerteten Plateaus wurde der Reibkoeffizient  $\mu$  direkt aus dem Verhältnis von Reibkraft und Normalkraft berechnet.

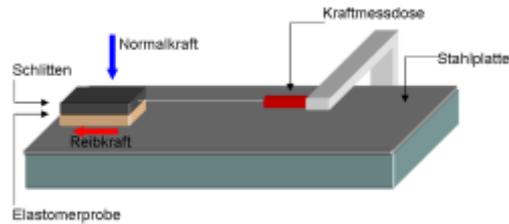
Es wurden drei ebene Substrate (ca.  $9 \times 20 \text{ cm}^2$ ) als harte Reibpartner eingesetzt: Stahl, Glas und Blech. Das Autoglas wurde direkt aus der Produktion der Zulieferindustrie genutzt (Fa. Karmann) und Stahl mit feingeschliffener Oberfläche eingesetzt. Die Mittenrauwerte von Glas wurden aus AFM-Messungen ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) bestimmt und liegen bei 12 bzw. 21 nm, wohingegen die feingeschliffene Stahl-Substratoberfläche einen  $R_a$ -Wert (Mittenrauwert) von  $3 \mu\text{m}$  aufweist, der aus weißlichtinterferometrischen Messungen ermittelt wurde ( $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ) [177]. Dafür wurden bei den glatten Oberflächen jeweils 5 Messungen (relativer Fehler: 5 -10 %) durchgeführt.



**Abb. 9.7** Aufbau und Messprinzip des Tribometers,  $F_N$ : Normalkraft (oben) Aufnahme der experimentellen Anordnung, die die Bewegung eines Probekörpers auf dem Glas-Substrat zeigt (unten)

### 9.5.3 Friction Peel-Tester

Der Friction Peel Tester (s. Abb. 9.8) ist ein Prüfgerät zur einfachen Bestimmung der Haft- und Gleitreibungskoeffizienten nach DIN EN ISO 8295. Eine Probe wird mit einer konstanten Kraft belastet, an einer Kraftmessdose befestigt und mit einer konstanten Geschwindigkeit von  $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  (ca.  $1,7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) über das Substrat geleitet, wobei die Reibkräfte bei einer Last von 2 N und einer Messdauer von 40 s aufgezeichnet werden. Die dargestellten Werte resultieren aus Dreifachbestimmungen.



**Abb. 9.8** Messprinzip des Friction Peel Testers für Reibungsmessungen [257]

## 9.6 Dispersionsuntersuchungen

Die Dispersion der Proben wurde mittels DIAS (Dispersions-Index-Analyse-System) untersucht. Dabei wurde insbesondere bei den Graphen-Proben ein Ultramikrotomschnitt angefertigt um das Verschmieren der Probenoberfläche zu vermeiden.

## 9.7 Mechanische Untersuchungen

Um die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Komposite zu untersuchen wurde der Zugversuch nach DIN 53 504 (S3A-Zugstäbe) mittels "Universalprüfmaschine" Zwick Z010 bei einer Temperatur von  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$  durchgeführt.

## 9.8 Abriebuntersuchungen nach DIN 53516

Die Abriebuntersuchungen wurden nach DIN 53516 durchgeführt. Dabei wurden jeweils 5 Proben pro Probenkonfiguration untersucht.

## 9.9 Dynamisch-mechanische Untersuchungen

DMA-Untersuchungen wurden verwendet um den Speichermodul  $G'$ , den Verlustmodul  $G''$  sowie den Verlustfaktor  $\tan\delta$  zu bestimmen. Die Details der Untersuchungen sind im Folgenden dargestellt:

Frequenz: 1 Hz

Strain amplitude: 0.5 %

Temperature sweep:  $-60^\circ\text{C}$  bis  $40^\circ\text{C}$ , Heizrate  $1^\circ\text{C}/\text{min}$

Geometrie des Probekörpers: 10 mm \* 35 mm, Dicke: 1 mm

Die Durchführung wurde mit der Apparatur ARES von der Firma Reometrics realisiert.

## Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen

AFM	Atomic Force Microscopy (dt.: Rasterkraftmikroskopie)
ATR	Attenuated total reflection (dt.: abgeschwächte Totalreflexion)
CBS	N-Cyclohexylbenzthiazol-2-sulfenamid
DCP	Dicumylperoxid
DIAS	Dispersions-Index-Analyse-System
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DPG	Diphenylguanidin
EDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
EPDM	Ethylen-Propylen-Dienkautschuk
FTIR	Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (dt.: Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie)
Gew.-%	Gewichtsprozent
IPPD	N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin
6PPD	(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin)
MBT	Mercaptobenzthiazol
MWCNT	Multi-Wall Carbon-Nanotube
NBR	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
OWRK	Owens, Wendt, Rabel und Kaelble
PAOS	Polyalkoxysiloxan
PDMS	Polydimethylsiloxan
phr	Parts per hundred rubber
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluoroethylen
PU	Polyurethan
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SWCNT	Single-Wall Carbon-Nanotube
TAC	Triallylcyanurat
TEM	Transmissionelektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan
TPU	Thermoplastisches Polyurethan
T <sub>G</sub>	Glasübergangstemperatur
V.-% bzw. Vol.-%	Volumenprozent
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (dt.: Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
ZBEC	Zinkdibenzylidithiocarbamat



---

## Literaturverzeichnis

1. Persson, B.N.J. and e. al., *J. Phys. : Condens. Matter*, 2004. **17**: S. 1-62.
2. Hild, W., *Dissertation*, 2005, TU Ilmenau.
3. Dowson, D., *History of Tribology*. 1998, London: Professional Engineering Publishing.
4. Feeny, B., et al., *Appl. Mech. Rev.*, 1998. **51**: S. 321-341.
5. Barquins, M. and A.D. Roberts, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1986. **19**: S. 547.
6. Extrand, C.W. and Y. Kumagai, *Journal of Colloid and Interf. Sci.*, 1996. **184**: S. 191-200.
7. Grosch, K.A., *Rubber Chem. Technol.*, 1996. **69**: S. 495.
8. Li, L. and L.T. Weng, *Macromolecules*, 1997. **30**: S. 3698-3700.
9. Klüpfel B., et al., *Kautschuk Gummi Kunstst.*, 2005. **58**: S. 226-229.
10. Haberstroh E., et al., *Kautschuk Gummi Kunstst.*, 2006. **59**: S. 447-453.
11. Khan, M.S., *Dissertation*, 2008, Technische Universität Dresden.
12. Roberts, A.D., *Rubber Chem. Technol.*, 1992 **65**: S. 673.
13. Wiegand, W.B., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1925. **1**: S. 141.
14. Erhard, G., *Zum Reibungs- und Verschleißverhalten von Polymerwerkstoffen*, 1980, Universität Karlsruhe (TH)
15. Uetz, H. and J. Wiedemeyer, *Tribologie der Polymere*. 1985, München: Carl Hanser Verlag.
16. Czichos, H. and K.-H. Habig, *Tribologie-Handbuch, Reibung und Verschleiß*. 1992, Braunschweig: Vieweg-Verlag.
17. Grosch, K.A., *Proc. R. Soc.*, 1963. **A 274**: S. 21.
18. Moore, D.F., *The Friction and Lubrication of Elastomers*. 1972, Oxford: Pergamon Press.
19. Moore, D.F. and W. Geyer, *Wear*, 1974. **30**: S. 1.
20. Roberts, A.D., *Rubber Chem. Technol.* , 1992. **65**: S. 673.
21. Heinrich, G., L. Grave, and M. Stanzel, in *VDI-Berichte No. 1188/1995*. S. 49-67.
22. Mori, K. and e. al., *Rubber Chem. Technol.*, 1994. **67**: S. 797.
23. Persson, B.N.J., *Sliding Friction: Physical Principles and Applications*. 1998, Heidelberg: Springer Verlag.
24. Persson, B.N.J., *Surface Science* 1998. **401**: S. 445.
25. Ohara, K., *Stick-Slip-Motion and surface deformation*, 1978, Shinshu University: Tokida, Japan.
26. Scheerer, W. and H. Kück, *AiF-Abschlussbericht "Oberflächenbehandlung und ihr Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften miniaturisierter O-Ringe"*, 2001, Hahn-Schickard-Gesellschaft, Institut für Feinwerk- und Zeitmeßtechnik.
27. Kavarana, F. and B. Rediers. *Squeak and rattle – State of the Art and Beyond*. in *Proc. Sound and Vibration*. 2001.
28. Zschau, A., K. Becker, and R. Bourdon, *Geräusentwicklung in Fahrzeugen verringern. Kunststoffe im Automobilbau*. Vol. 94. 2004, München: Carl Hanser Verlag.
29. Gent, A.N., *Engineering with Rubber*. 1992, München: Hanser Verlag.
30. Scholz, K.-G., *Tribologie der Elastomere - Anwendungs- und Prüftechnik des elastomeren Verschleißschutzes*. 2006, Ratingen: Dr. Gupta Verlag.
31. Dynamic-Ceramic Ltd., E.u.k.A.i.S.-u.V., Firmenschrift.

32. Ikramov, U. and K.C. Machkamov, *Berechnung und Bewertung des abrasiven Verschleißes*. 1987, Berlin: VEB Verlag Technik.
33. Smith, S.A. *Composite wear materials for rotating equipment*. in *Hydrocarbon Asia*. 2004.
34. Nachtigall, W., *Bionik*. 2008, München: Verlag C. H. Beck.
35. Baumgartner, W. and e. al., *Journal of Bionic Engineering* 2007. **4**: S. 1-9.
36. Rechenberg, I., *BMBF-Schlussbericht "Tribologie im Dünnensand"*, 2009: Bionik und Evolutionstechnik, Technische Universität Berlin.
37. Barthlott, W. and C. Neinhuis, *Planta*, 1997. **202**: S. 1-8.
38. Froböse, R., *Wenn Frösche vom Himmel fallen. Die verrücktesten Naturphänomene* 2007, Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
39. *Produktdatenblatt Lotusan, Sto AG, Stühlingen*.
40. *Textile Beschichtungen: Nanotechnologie macht Stoffe zu Hightech-Gewebe*. Der Siebdruck, 2009.
41. Cerman, Z., W. Barthlott, and J. Nieder, *Bionik – Was wir von Pflanzen und Tieren lernen können*. Vol. 3. Auflage. 2011, Reinbek: Rowohlt.
42. [http://www.biokon.de/biokon/fg\\_b3\\_projekte\\_BonnNeesInstitut.html.de](http://www.biokon.de/biokon/fg_b3_projekte_BonnNeesInstitut.html.de), abgerufen am 14.10.13.
43. *DIN ISO-Norm 7724, Polymere Werkstoffe; Gruppierung polymerer Werkstoffe aufgrund des mechanischen Verhaltens*.
44. Röthemeyer, F. and F. Sommer, *Kautschuktechnologie*. 2001, München: Hanser-Verlag.
45. Batzer, H., *Polymere Werkstoffe, Bd. 3*. 1985, Stuttgart: Thieme-Verlag.
46. Baldwin, F. and F. Verstrate, *Rubber Chemistry and Technology*, 1972. **45**: S. 709.
47. Nordsiek, K.H., *Kautschuk Gummi Kunstst.*, 1972. **25**: S. 87.
48. Zeppernick, F., *Gummi Fasern Kunstst.*, 1998. **12**: S. 983.
49. *DIN ISO 53529, Teil 2; Prüfung von Elastomeren, Vulkametrie, Bestimmung des Vulkanisationsverlaufes von Kautschukmischungen mit Vulkameter und die reaktionskinetische Auswertung von Vernetzungsisothermen*. Hrsg. Fachnormenausschuß für Materialprüfung. *Ausg. Oktober 1972*.
50. Streit, G.S., *Elastomere Dichtungssysteme* 2011, Renningen: Expert-Verlag.
51. Hofmann, W. and H. Gupta, *Handbuch der Kautschuktechnologie*. 2001, Ratingen: Dr. Gupta Verlag.
52. Mosch, A., *Dissertation*, 2002, Universität Hannover.
53. Coran, A.Y., *Science and Technology of rubber*. 1994.
54. Coran, A.Y., *Science and Technology of rubber*. 1995.
55. Hofmann, W., *Kautschuk Gummi Kunstst.*, 1987. **40**: S. 308.
56. Hummel, K., *Kautschuk Gummi Kunstst.*, 1961. **14**: S. 171.
57. Keller, R.C., *Rubber Chemistry and Technology*, 1988. **61**: S. 238.
58. Loan, D.L., *Rubber Chemistry and Technology*, 1967. **40**: S. 149.
59. Wiegand, W.B., *Ind. Rubber J.*, 1920. **60**: S. 397.
60. C. E. Housecroft and A.G. Sharpe, *Anorganische Chemie*. 2006, München: Pearson.
61. B. Hu, et al., *Adv. Mater.*, 2010. **22**: S. 813.
62. J. Falbe and M. Regitz, *Römpp Basislexikon Chemie*, 1999, Thieme Verlag: Stuttgart.
63. A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 2007, Berlin: deGruyter.
64. T. N. Hoheisel, et al., *Angew. Chem.*, 2010. **122**: S. 6644.
65. Heidenreich, R.D., W.M. Hess, and L.L. Ban, *J. Appl. Cryst.*, 1968. **1**: S. 1.
66. Voll, M., *Carbon in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Ed.* 2002, Wiley-VCH: Weinheim.

67. Hofmann, W., *Handbuch der Kautschuktechnologie*. 2001, München: Dr. Gupta Verlag.
68. Medalia, A.I., *J. Colloid Interface Sci.*, 1967. **24**: S. 393.
69. Iijima, S. and T. Ichlhashi, *Nature*, 1993. **363**: S. 603-605.
70. Krüger, A., *Neue Kohlenstoffmaterialien*. 2007, Wiesbaden: Teubner Verlag.
71. Iijima, S., *Nature*, 1991. **354**: S. 56.
72. M. F. L. De Volder, et al., *Science*, 2013. **339**: S. 535.
73. Bhushan, B., *Springer Handbook of Nanotechnology*. Vol. 41. 2004, Berlin: Springer-Verlag.
74. S. Avouris, Z. Chen, and V. Perebeinos, *Nature Nanotechnology*, 2007. **2**: S. 605.
75. A. R. Battacharyya, et al., *Polymer*, 2003. **44**: S. 2373.
76. Dekker, C., *Phys. Today*, 1999: S. 22.
77. Kämpfgen, M., *Eigenschaften und Anwendungen von Netzwerken aus Kohlenstoff-Nanoröhren*, 2006.
78. Z. Yu and S.J. Burke, *Nano Lett.*, 2005. **5**: S. 1403.
79. Dai, H., *Acc. Chem. Res.*, 2002. **35**: S. 1035.
80. Novoselov, K.S., A.K. Geim, and e. al., *Science*, 2004. **306**: S. 666-669.
81. Balasubramanian K. and M. Burghard, *Chem. Unserer Zeit*, 2011. **45**: S. 240-249.
82. VDI Technologiezentrum GmbH, B.f.M.u.-S., *Meta-Roadmap Nanomaterialien*. 2009.
83. Rao, C.N.R. and e. al., *Angewandte Chemie, International Edition*, 2009. **48**: S. 7752.
84. Trauzettel, B., *Phys. J.*, 2007. **6**: S. 39.
85. Das, A., et al., *Composites Science and Technology* 2013. **72**: S. 1961-1967.
86. Potts, J.R., et al., *Macromolecules*, 2012. **45**: S. 6045-6055.
87. Eswaraiyah V., Sankaranarayanan V., and R. S., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2011. **3**: S. 4221-4227.
88. Wang, L., L. Zhang, and M. Tian, *Wear*, 2012. **276**: S. 85-93.
89. Zhamu, A. and B.Z. Jang, *Nano Graphene-modified lubricant*, 2012, Nanotek Instruments, Inc. Dyton OH: USA.
90. Novoselov, K.S., A.K. Geim, and e. al., *Nature*, 2005. **438**: S. 197.
91. Boehm, H.S., M. Eckel, and W. Scholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1967. **353**: S. 236.
92. Boehm, H.S. and W. Scholz, *Liebigs Ann. Chem.*, 1966. **691**: S. 1.
93. Lerf, A. and e. al., *J. Phys. Chem. Solids*, 2006. **67**: S. 1106.
94. He, H. and e. al., *Chem. Phys. Lett.*, 1998. **287**: S. 53-56.
95. Boukhvalov, D.W. and M.I. Katsnelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008. **130**: S. 10697-10701.
96. Clauss, A. and e. al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1957. **291**: S. 205-220.
97. Boehm, H.S. and W. W. Scholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1965. **335**: S. 74-79.
98. Thiele, H., *Kolloid-Z.*, 1931. **56**: S. 129-138.
99. Boehm, H.S., A. Clauss, and U. Hofmann, *J. Chim. Phys. Phys. -Chim. Biol.*, 1961. **58**: S. 141-147.
100. Hofmann, U., A. Frenzel, and E. Csalan, *Liebigs Ann. Chem.*, 1934. **510**: S. 1-41.
101. Wolff, S., *Kautschuk Gummi Kunstst.*, 1988. **48**: S. 674.
102. Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*. 1996, New York: John Wiley & Sons Inc.
103. Flörke, O.W., *Silica in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2007, Wiley-VCH: Weinheim.
104. Kolbstein, E., E. Lakatos, and M. Voll, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1971(75): S. 1105.
105. Marciel, G.E. and D.W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980(102): S. 7606.
106. Marciel, G.E. and D.W. Sindorf, *J. Phys. Chem.*, 1983(87): S. 5516.

107. D. L. Wood, e.a., *J. Am. Ceramic Soc.* 1983(66).
108. Legrand, A.S., *The Surface Properties of Silicas*. 1998, New York: John Wiley & Sons.
109. Legrand, A.S., H. Hommel, and J.B.D.D.I. Caillerie, *Colloids & Surfaces A*, 1999. **158**: S. 157.
110. Luginsland, H.-D., *A Review on the Chemistry and the Reinforcement of the Silica-Silane Filler System for Rubber Applications*. 2002, Aachen: Shaker Verlag
111. Hunsche, A., et al., *Kautschuk Gummi Kunstst.*, 1998. **51**: S. 525.
112. Liebau, E., *Structure Chemistry of Silicates*. 1985, Heidelberg: Springer Verlag.
113. Sindorf, D.W. and G.E. Marciel, *J. Phys. Chem.*, 1982. **86**: S. 5208.
114. Uhrlandt, S. and A. Blume, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, 2001. **54**: S. 520.
115. Donnet, J.B., R.C. Bansal, and M.J. Wang, *Carbon Black*. 1993, New York: Marcel Dekker Inc.
116. Bertrand, S. and L.T. Weng, *Rubber Chem. Technol.* , 1999. **72**: S. 384.
117. Schuster, R.H., *Grünes Buch Nr. 41, Wirtschaftsverband der Kautschukindustrie e. V., Teil 2*, 1990. S. 1 ff.
118. Shiga, S. and M. Furuta, *Rubber Chem. Technol.*, 1985. **58**: S. 22.
119. Boonstra, B.B. and A.I. Medalia, *Rubber Age* 1963. **92**: S. 892.
120. Hess, W.M., V.E. Chirico, and S.C. Vegvari, *Elastomerics* 1980. **1**: S. 24.
121. Payne, A.R., *J. Appl. Polym. Sci.* , 1965. **9**: S. 2273.
122. Payne, A.R., *Rubber Chem. Technol.* . 1966. **39**: S. 365.
123. Fröhlich, J. and H.D. Luginsland, *Rubber World*. 2001. **28**: S. 224.
124. Ou, Y.C., et al., *Rubber Chem. Technol.*, 1994. **67**: S. 834.
125. Oppermann, B., *Dissertation*, 1994, Universität Hannover.
126. Geisler, H., B. Oppermann, and R. Stäber. in *Kautschuk-Herbst-Kolloquium*. 1996. Hannover.
127. Kim , H., A.A. Abdala, and C.W. Macosko, *Macromolecules*, 2010. **43**: S. 6515–6530.
128. Huang, Y.Y. and M.T. Terentjev, *Polymers* 2012. **4**: S. 275-295.
129. Leigh-Dugmore, C.H., *Rubber Chem. Technol.*, 1956. **29**: S. 1303.
130. *ASTM-Norm D 2663-87, Carbon Black-Dispersion in Rubber*.
131. Medalia, A.I., *Rubber Age*, 1965. **96**: S. 82.
132. Klüppel, M., R.H. Schuster, and G. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.* , 1997. **70**: S. 243.
133. Hess, W.M., *Rubber Chem. Technol.*, 1991. **64**: S. 387.
134. Hess, W.M., L.L. Ban, and G.C. McDonald, *Rubber Chem. Technol.* , 1969. **47**: S. 1209.
135. Wolff, S., *Rubb. Chem. Technol.*, 1990. **63**: S. 32.
136. E. Guth, E., R. Simha, and O. Gold, *Kolloid Z.*, 1936. **74**: S. 266.
137. Guth, E. and O. Gold, *Phys. Rev.*, 1938. **53**: S. 322.
138. Twiss, D.F., *J. Soc. Chem. Ind.*, 1925. **44**: S. 1067.
139. Medalia, A.I., *Rubb. Chem. Technol.*, 1972. **45**: S. 1171.
140. Dutta, N.K., *Polymer*, 1994. **35**: S. 4293.
141. Litvinov, V.M. and S.A. Steemann, *Macromolecules*, 1999. **32**: S. 8476.
142. Lüchow, H., E. Breier, and W. Gronski, *Rubber Chem. Technol.*, 1997. **70**: S. 747.
143. Struik, L.C.E., *Polymer*, 1987. **28**: S. 1521.
144. Tsagaropoulos, G. and A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1995. **28**: S. 396.
145. L. Hartmann, L., et al., *Molecular dynamics in thin polymer films, in Broadband dielectric spectroscopy*. 2003, Heidelberg: Springer Verlag.
146. Soles, C.L., J.F. Douglas, and W.-L. Wu, *J. Polym. Sci., Part B*, 2004. **42**: S. 3218-3234.

147. Douglas, J.F. and K.F. Freed, *Macromolecules*, 1997. **30**: S. 1813-1817.
148. Starr, F.W., T.B. Schröder, and S.C. Glotzer, *Macromolecules*, 2002. **35**: S. 4481-4492.
149. Payne, A.R. and E.E. Kraus, *Reinforcement of Elastomers*. Ch. 3. 1965, New York: Interscience Publishers.
150. Payne, A.R., S. Mason, and N.E. Wookey, *Rheology of Elastomers*. 1958, London: Pergamon.
151. Klüppel, M., *Adv. Polym. Sci.*, 2003. **164**: S. 1-86.
152. Klüppel, M. and G. Heinrich, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, 2005. **58**: S. 217-224.
153. Wang, M.-J., *Rubb. Chem. Technol.*, 1999. **72**: S. 430.
154. Klüppel, M. and J. Schramm, *Makromolekular Theory and Simulations*, 2000. **9**: S. 742.
155. Wrana, C., *Introduction to Polymer Physics*. 2009, Leverkusen: Lanxess AG.
156. *Dt. Inst. für Normung e.V. (Hrsg.): Tribologie: Grundlagen, Prüftechnik, tribotechnische Konstruktionselemente; Normen. Berlin; Köln: Beuth, 1990.*
157. da Vinci, L., *The Notebooks of Leonardo da Vinci*. 1939, New York: Reynal & Hitchcock.
158. Amonton, G., *De la résistance causée dans les machines. In: Mémoires de l'Académie des Sciences* 1699. 203-222.
159. Popov, V.L., *Kontaktmechanik und Reibung*. 2009: Springer-Verlag.
160. *Kapitel Supplementum de motu corporum rigidorum a frictione perturbato. In: Euler, L.: Theoria motus corporum solidorum seu rigidorum. Rostock, Greifswald : A. F. Röse, 1765.*
161. S. Huschek, S. Merzoug: *Zusammenhang zwischen Rauheit und Griffigkeit. in: Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Bundesministerium für Verkehr, Abteilung Straßenbau (Hrsg.), Heft 735 (1997).*
162. A. Schallamach, A., *Wear*, 1971. **17**: S. 31.
163. Chernyak, Y.B. and A.I. Leonov, *Wear* 1986. **108**: S. 105.
164. Kummer, H.W. and W.E. Meyer, *Verbesserter Kraftschluss zwischen Reifen und Fahrbahn. Ergebnisse einer neuen Reibungstheorie. . ATZ*, 1967. **69/8** S. 245.
165. Persson, B.N.J., *Journal of chemical physics*, 1999. **4**: S. 112.
166. Persson, B.N.J., *Journal of chemical physics*, 2001. **8**: S. 115.
167. *DIN 50320, Verschleißbegriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen und Gliederung des Verschleißgebietes.*
168. *DIN ISO 4649, Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung des Abriebwiderstandes mit einem Gerät mit rotierender Zylindertrommel.*
169. Rabinowicz, E., *Friction and Wear of Materials*. 2. Auflage ed. 1995, New York: John Wiley & Sons, Inc.
170. Moldenhauer, S., 2010, Bergakademie Freiberg.
171. Moore, D.F., *Friction and wear in rubbers and tyres. Wear* 1980. **61**: S. 273-282.
172. A. Schallamach, A., *Wear*, 1958. **1**: S. 384-417.
173. Nordhagen, H., Dissertation, 2003, Universität Oslo.
174. Stein, G., *Gummi Asbest Kunststoffe*, 2008. **61**: S. 306.
175. Lückmann, M., et al., *Galvanotechnik* 2011. **9**: S. 650.
176. A. Wildberger, A., H. Geisler, and R.H. Schuster, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, 2007. **60**: S. 24.
177. Karl, C. W., Lang, A., Busse, L. et al., *Kautsch. Gummi Kunst.*, 2012 **65/5**: S. 33.
178. Busse, L., Peter, K., Karl, C. W. et al., *Wear*, 2011. **271**: S. 1066.
179. Schramm, J., Dissertation, 2002, Universität Regensburg.

180. Yang, J., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006. **102**: S. 4007.
181. Dilip Kolluri, D., A.K. Ghosh, and J. Bijwe, *Wear*, 2009. **266**: S. 266.
182. Papatheodorou, T.S.H. and Bietigheim-Bissingen, *Beitrag in "Praxis", Weniger Reibung*. Kautschuk Gummi Kunstst., 2007. **11**: S. 586.
183. Khan, M.S., D. Lehmann, and G. Heinrich, *eXPRESS Polymer Letters*, 2008. **2**: S. 284–293.
184. Gyurova, L.A. and A.K. Schlarb, *Journal of Plastics Technology*, 2008. **4**: S. 6.
185. Davim, J.S., *Tribology of Nanocomposites*. 2012, Heidelberg: Springer-Verlag.
186. Nilsson, D. and B. Prakash, *Friction*, 2013. **1**: S. 232–241
187. Hunger, B., G. Nerge, and H.-D. Studmann, *Plaste und Kautschuk* 1987. **25/9**: S. 523.
188. Heinrich, S., *Verschleißprüfstand*, 1976: TU Dresden.
189. G., S., *Reibungsverhalten von Elastomerwerkstoffen und Bauteilen, Technische Problemlösungen mit Elastomeren.*, 1992: Düsseldorf. S. 1-23.
190. Schallamach, A., *Proc. Phys. Soc.* , 1953. **B66**: S. 386.
191. Klüppel, M. and G. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.*, 2000. **73**: S. 578.
192. Sayles, R.S. and T.R. Thomas, *Nature*, 1978. **271**: S. 431.
193. Persson, B.N.J. and E. Tosatti, *J. Chem. Phys.* , 2000. **112**: S. 2021.
194. Majumdar, A. and B. Bhushan, *J. Tribology*, 1990. **112**: S. 205.
195. Besdo, D., et al., *Elastomere Friction- Theory, Experiment and Simulation*. 2010, Heidelberg: Springer-Verlag.
196. Hertz, H., *Miscellaneous Papers*. 1896, London: Macmillan.
197. Greenwood, J.A. and J.B.S. Williamson, *Proc. R. Soc.* , 1966. **A 295**: S. 300
198. McCool, J.I., *Wear*, 1986. **107**: S. 37.
199. Bush, A.W., R.D. Gibson, and G.S. Keogh, *Mech. Res. Commun.* , 1976. **3**: S. 169.
200. Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 2004, Weinheim: Wiley-VCH.
201. Dörfler, H.-D., *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. 1994, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
202. Haynes, W.M., *Handbook of Chemistry and Physics*. 1986, Boca Raton: CRC Press.
203. Young, T., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1805. **95**: S. 65-87.
204. Butt, H.-J., K. Graf, and M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*. 2003, Weinheim: Wiley-VCH Verlag.
205. de Gennes, S.G., *Reviews of Modern Physics*. 1985. **57**: S. 827-863.
206. Quéré, D., *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 2002. **313**: S. 32-46.
207. Erbil, H.Y., *Solid and Liquid Interfaces*. 2006, Oxford: Blackwell Publishing.
208. Wenzel, R.N., *Ind. Eng. Chem.* , 1936. **988**: S. 28.
209. Marmur, A., *Rev. Mater. Res* 2009. **39**: S. 473.
210. Cassie, A.B.D. and S. Baxter, Wettability of porous surfaces. In: *Transactions of the Faraday Society* 1944. **40**: S. 546-551.
211. Mock, U., Dissertation, 2004, Universität Freiburg.
212. J. Long, J., M.N. Hyder, and R.Y.M. Huang, *Adv. in Colloid and Interf. Sci.*, 2005. **118**: S. 173.
213. S. Iliev, N. Pesheva, and V. Nikolayev. in *11th National Congress on Theoretical and Applied Mechanics*. 2009. Borovets, Bulgarien.
214. W., S.K., et al., *Polymer*, 2010. **51**: S. 1954.
215. Dallmann, S., Dissertation, 2011: Technische Universität Dortmund.
216. Kamusewitz, H., W. Possart, and D. Paul, *Colloids and Surfaces A*, 1999. **156**: S. 271.
217. Shuttleworth, R. and G.L.J. Bailey, *Transactions of the Faraday Society* 1948. **44**: S. 16-22.
218. Li, D.Q., *Colloids & Surfaces A-Physicochemical & Engineering Aspects* 1996. **116**: S. 1-23.

- 
219. Strobel, M. and C.S. Lyons, *Plasma Processes and Polymers*, 2011. **8**: S. 8.
220. M. Strobel, M., et al., *Plasmas Polym.*, 2003. **8**: S. 61.
221. Shanahan, M.E.R. and A. Carre, *Langmuir*, 1995. **11**: S. 1396-1402.
222. Carre, A., J.C. Gastel, and M.E.R. Shanahan, *Nature*, 1996. **379**: S. 432-434.
223. David, R. and A.W. Neumann, *Langmuir*, 2013. **29**: S. 4421-4646.
224. *Appication Note, Nr. 8; Beschreibung der analytischen Methode zur Charakterisierung der Oberflächenenergie und Polarität von flüssigen und festen Haftklebstoffen, data physics.*
225. Wolansky, G. and A. Marmur, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 1999. **156**: S. 381.
226. Meiron, T.S., A. Marmur, and I.S. Saguy, *J. of Colloid and Interf. Sci.*, 2004. **274**: S. 637-644.
227. Lander, L.M., et al., *Langmuir*, 1993. **9**: S. 2273.
228. Gao, L. and T.J. McCarthy, *Langmuir*, 2009. **25**: S. 14105.
229. Della Volpe, C., C. C. Cassinelli, and M. Morra, *Langmuir* 1998. **14**: S. 4650.
230. Owens, D.K., *J. of Appl. Polym. Sci.* , 1969. **13**: S. 1741-1747.
231. Kamusewitz, H. and W. Possart, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 1985. **5**: S. 211-215.
232. Iliev, S., N. Pesheva, and V. Nikolayev. in *11th National Congress on Theor. and Appl. Mech.* . 2009.
233. Pericet Cámara, R. and e. al. *Hysteretic behaviour of static and dynamic contact angles on various polymer surfaces: a comparative study.* in *Actas iii reunión ibérica de coloides e interfases.* 2009.
234. Miller, J.D. and e. al., *Polymer Engineering and Science*, 1996. **36**: S. 1849-1855.
235. Extrand, C.W. and S.I. Moon, *Langmuir*, 2008. **24**: S. 9470-9473.
236. Karl, C.W., Busse, L. E. Stoll, A., Stoll, M, Klüppel, M. *AiF-Abschlussbericht „Vermeidung von Stick-Slip-Reibinstabilitäten beschichteter Elastomere auf mikroskopisch rauen und glatten Oberflächen“*, 2010.
237. Karl, C.W., M. Klüppel, and U. Giese, *Charakterisierung von rauen Oberflächen mittels Wilhelmy-Plattenmethode, Tagungsband*, in *8. Thüringer Grenz- und Oberflächentage (ThGOT)*, 2012: Leipzig.
238. Karl, C.W., et al., *Kautsch. Gummi Kunst.*, 2012. **65/4**: S. 44.
239. Karl, C.W., I. Schaumann, and M. Klüppel. *Morphologische und chemische Oberflächenanalysen, Teil „Benetzung und Kontaktwinkel“*. in *DIK-Seminar „Reibung und tribologische Eigenschaften“*. 2012. Hannover: Deutsches Institut für Kautschuktechnologie.
240. Kopczynska, A., *Dissertation*, 2008, Universität Erlangen.
241. Stöckelhuber, K.W., *Persönliche Mitteilung*, 2011.
242. Karl, C.W., M. Klüppel, and U. Giese. *Wettability of elastomers: the influence of roughness and chemical heterogeneity on contact angle and surface energy.* in *Elastomers*. 2011. Warschau.
243. Karl, C.W., M. Klüppel, and U. Giese, *Characterization of elastomers by wetting: influence of roughness and chemical heterogeneity*, in *RubberCon, Chemicke listy 2011*: Bratislava. S. 233 - 234.
244. Karl, C.W., et al. *Tribologische Eigenschaften beschichteter Elastomere: Chemische und morphologische Charakterisierung, Tagungsband.* in *20. Neues Dresdner Vakuumtechn. Kolloquium.* 2012. Dresden.
245. Stamm, M.H., *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications.* 2008, Heidelberg: Springer-Verlag
246. Palzer, S. et al., *Chemie Ing. Technik*, 2001. **73**: S. 1032.

247. Good, R.J. *Wettability and Adhesion- A Critical Review in Contact Angle, Wettability and Adhesion*. 1993.
248. Johnson, R.H.J. and R.H. Dettre, *Wetting of Low-energy Surfaces*, in *Wettability*, J. C. Berg, ed. M. Dekker. 1993, New York.
249. Youngblood, J.S. and T.J. McCarthy, *Macromolecules*, 1999. **32**: S. 6800.
250. Kwok, D.Y. and A.W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1999. **81**: S. 167.
251. Karl, C.W., et al. *Varnish coating of elastomers: morphology, friction and surface energies*. in *9. Kautschuk-Herbst-Kolloquium*. 2010. Hannover.
252. Busse, L. E., Karl, C. W., Bourbakri, I. Klüppel, M. *Praxis and theory of rubber friction on rough and smooth surfaces*. in *9. Kautschuk-Herbst-Kolloquium*. 2010. Hannover.
253. Jaumann, M., *Dissertation*, 2006, Universität Aachen.
254. Stöber, W., A. Fink, and E.J. Bohn, *J. Colloid Interf. Sci.*, 1968. **26**: S. 62.
255. Zhu, X., et al., *Macromolecules*, 2006. **39**: S. 1701-1708.
256. Jaumann, M., et al., *Macromol. Chem. Phys.*, 2003. **204**: S. 1014.
257. Busse, L. E., Karl, C. W., Peter, K. Klüppel, M. *AiF-Abschlussbericht "Reduzierung von Reibung und Verschleiß technischer Bauteile aus Kunststoff oder Kautschuk durch Oberflächenveredlung mittels Sol-Gel-Technik"*, 2009.
258. Jung, A., *Dissertation: Organisch-anorganische Hybride auf der Basis von hoch verzweigtem Polyalkoxysiloxan (PAOS), Schichtsilikaten und Epoxidharzen*, 2012: Universität Aachen.
259. Günzler, H. and H. Böck, *IR-Spektroskopie*. Vol. 2. Auflage. 1990, Weinheim: VCH-Verlag.
260. Karl, C.W. *Herstellung nanostrukturierter Systeme und ihre Anwendungen in Polymeren*. in *SKZ-Seminar „Hochgefüllte Suspensionen: Herstellung und Charakterisierung“*. 2013. Würzburg: Süddeutsches Kunststoff-Zentrum.
261. Busscher, H. and e. al., *Colloids and Surfaces A*, 1984. **9**: S. 319-331.
262. Husein, I.F., C. Chan, and S.K. Chu, *Journal of Material Science Letters*, 2002. **21**: S. 1611 – 1614.
263. Geim, A.K., *Science*, 2009. **324**: S. 1530.
264. Verdejo, R., et al., *J. Mater. Chem.*, 2011. **21**: S. 3301.
265. Jang, B.Z. and A. Zhamu, *J. Mater. Chem.*, 2008. **43**: S. 5092.
266. Shahil, K.M.F. and A.A. Balandin, *Solid State Communications*, 2012. **152**: S. 1331-1340.
267. Ozbas, B., et al., *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2012. **50**: S. 910-916.
268. Li, Y., et al., *J. Mater. Sci.*, 2012. **47**: S. 730-738.
269. *Produktdatenblatt, Graphene Nanoplatelets, Fa. XG Sciences, s. auch <http://xgsciences.com/wp-content/uploads/2013/04/Drzal-Presentation.pdf>, abgerufen am 30.10.13.*
270. Möwes, M. M., Karl, C.W., Das. A., Heinrich, G., Klüppel, M. *BMBF-Abschlussbericht „ELAGRA“ (Elastomerkomposite auf Basis von Graphen)*, 2013.
271. *Produktdatenblatt, Naturgraphit vom Typ "UF 198 C", Fa. Graphit Kropfmühl AG*
272. *Produktdatenblatt, Multi Wall Carbon Nanotubes (MWCNT) vom Typ "NC 7000", Fa. Nanocyl.*
273. *Produktdatenblatt, Ruß vom Typ "N 121", Fa. Orion Engineered Carbons*
274. Lang, A. and M. Klüppel. in *Kautschuk-Herbst-Kolloquium*. 2012. Hannover.
275. *N.N.: Hostalen PPN, Firmenschrift der Hoechst AG, 1986.*
276. Gleich, H., *Dissertation*, 2004, Universität Duisburg.
277. Broje, V. and A.A. Keller, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2007 **305**: S. 286-292.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2008 bis Oktober 2012 am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK), Hannover angefertigt.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Ulrich Giese und bei Herrn Prof. Dr. Alexander Böker für die Übernahme des Referats bzw. Koreferats bedanken. Darüber hinaus danke ich Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission. Herrn Prof. Dr. Manfred Klüppel danke ich darüber hinaus sehr herzlich für die sehr interessante Themenstellung, die hilfreichen Diskussionen sowie die Möglichkeit eigenständig zu arbeiten. Herrn Prof. Dr. Ulrich Giese danke ich – ebenso wie Herrn Klüppel – für die hervorragende Betreuung während der Projektlaufzeiten, die Möglichkeit zur Präsentation von Ergebnissen auf Tagungen sowie für die tatkräftige Unterstützung zur Fertigstellung der Arbeit. Weiterhin möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. Robert H. Schuster dafür bedanken, dass er mir durch die Aufnahme am Institut die Durchführung der Dissertation im Kautschukbereich ermöglicht hat. Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Harald Geisler, Herrn Dr. Thomas Alshuth und Herrn Dr. Volker Dehnke für die fruchtbaren und interessanten Diskussionen während der Projektlaufzeiten.

Weiterhin gilt mein Dank an Frau Andrea Geisler, Frau Gundula Pardey, Herr Joachim Heier, Herr Jürgen Hamann und Herr Peter Erren der Physikalischen Prüfung und Herrn Burkhard Matschke für die freundliche Arbeitsatmosphäre und stetige Hilfsbereitschaft. Insbesondere möchte ich mich bei Frau Andrea Geisler für die Durchführung der DIAS-, AFM-Untersuchungen und einiger physikalischer Messungen sowie für eine hervorragende Zusammenarbeit bedanken. Darüber hinaus möchte ich mich bei Frau Hanne und Frau Rodriguez-Gallegos für fröhliche und wärmende Worte sowie Hilfe bei administrativen Belangen bedanken.

Meinen Kollegen Markus M. Möwes, Andrej Lang, Frank Fleck, Frau Dr. Dagmar Steinhauser sowie Herrn Leif E. Busse danke ich recht herzlich für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und gute Zusammenarbeit. Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Leif E. Busse für die Durchführung von Reibmessungen im Rahmen des AiF-Projekts „Reduzierung von Reibung und Verschleiß technischer Bauteile aus Kunststoff oder Kautschuk durch Oberflächenveredlung mittels Sol-Gel-Technik“ und Herrn Frank Fleck für die Durchführung der Gasadsorptionsuntersuchungen bedanken. Bei Herrn Andrej Lang bedanke ich mich sehr herzlich für seine Hilfe bei der tribometrischen Untersuchung der Lackkomposite, der Anfertigung von technischen Zeichnungen und für eine sehr gute Zusammenarbeit im Labor.

Den Nachbarbüro-Kollegen Herrn Torsten Thust, Frau Ania Misiun, Frau Luciane Klafke de Azeredo, Frau Mareike Hess, Frau Nina Eggers sowie Frau Sabine Klotz danke ich für zahlreiche Diskussionen und Erheiterung während der Kaffee- und Teepausen.

Der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF, Reduzierung von Reibung und Verschleiß technischer Bauteile aus Kunststoff oder Kautschuk durch Oberflächenveredlung mittels Sol-Gel-Technik“/„Vermeidung von Stick-Slip-Reibinstabilitäten beschichteter Elastomere auf mikroskopisch rauhen und glatten Oberflächen“), dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, ELAGRA: Elastomerkomposite auf der Basis von Graphen) sowie dem Zentralen Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM, „Induktives Rad“) danke ich für die finanzielle Unterstützung. Zum Schluss möchte ich mich bei allen Partnern, die an den einzelnen Projektvorhaben mitgewirkt haben, v. a. Frau Dr. Karin Peter (DWI Aachen), Frau Dr. Andrea Stoll, Frau Karin Weiße sowie Herrn Prof. Dr. Michael Stoll (jeweils FILK Freiberg) für die sehr gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren bedanken. Frau Dr. Andrea Stoll danke ich für die Überlassung der Reibdaten (Friction Peel-Tester) und der UST-Ergebnisse sowie der REM-Aufnahmen.

Insbesondere danke ich meiner Familie und Freunden für ihre tatkräftige Unterstützung und ihr Verständnis in den letzten Jahren.

---

## Publikationsliste

### Fachzeitschriften

1. L. Busse, K. Peter, C. W. Karl, H. Geisler, M. Klüppel, Reducing friction with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-nanoparticles in NBR, *Wear*, 271 (2011), S. 1066-1071
2. C. W. Karl, A. Lang, A. Stoll, A. Weiße, M. Stoll, M. Klüppel, Tribologische Eigenschaften beschichteter Elastomere, Teil 1: Charakterisierung der Oberflächen mittels modifizierter Wilhelmy-Methode, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 65/4 (2012), S. 44-49
3. C. W. Karl, A. Lang, L. Busse, A. Stoll, A. Weiße, M. Stoll, M. Klüppel, Tribologische Eigenschaften beschichteter Elastomere, Teil 2: Charakterisierung der stationären Reibung gegenüber glatten Substraten, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 65/5 (2012), S. 33-36
4. C. W. Karl, J. McIntyre, T. Alshuth, M. Klüppel, Magneto-Rheological Elastomers with switchable mechanical Properties, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 66/1-2 (2013), S. 46-53
5. M. M. Möwes, C. W. Karl, F. Fleck, M. Klüppel, A. Lang, Graphene-Nanoplatelets: A Promising New Filler for Elastomers, in Vorbereitung

### Abschlussberichte zu Projektvorhaben

1. L. E. Busse, C. W. Karl, K. Peter, M. Möller, M. Klüppel, AiF-Abschlussbericht "Reduzierung von Reibung und Verschleiß technischer Bauteile aus Kunststoff oder Kautschuk durch Oberflächenveredlung mittels Sol-Gel-Technik", 2009
2. C. W. Karl, L. E. Busse, A. Stoll, M. Stoll, M. Klüppel, AiF-Abschlussbericht „Vermeidung von Stick-Slip-Reibinstabilitäten beschichteter Elastomere auf mikroskopisch rauhen und glatten Oberflächen“, 2010
3. C. W. Karl, T. Alshuth, M. Klüppel, G. Duschl-Graw, Abschlussbericht zum ZIM-Projekt „Induktives Rad“, 2011
4. M. M. Möwes, C. W. Karl, A. Das, G. Heinrich, M. Klüppel, BMBF-Abschlussbericht „ELAGRA“ (Elastomerkomposite auf Basis von Graphen), 2013

### Vorträge

1. C. W. Karl, M. Klüppel, U. Giese, Characterization of elastomers by wetting: influence of roughness and chemical heterogeneity, *Proceedings: RubberCon*, Bratislava, 13.04.11

2. C. W. Karl, M. Klüppel, U. Giese, Wettability of elastomers: the influence of roughness and chemical heterogeneity on contact angle and surface energy, Proceedings: Elastomers, Warschau, 24.11.11
3. C. W. Karl, I. Schaumann, M. Klüppel, Morphologische und chemische Oberflächenanalysen, Teil „Benetzung und Kontaktwinkel“, DIK-Seminar „Reibung und tribologische Eigenschaften“, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie, Hannover, 07.02.12
4. C. W. Karl, M. Klüppel, U. Giese, Charakterisierung von rauen Oberflächen mittels Wilhelmy-Plattenmethode (erschieden im Tagungsband), 8. ThGOT, Leipzig, 05.09.12
5. C. W. Karl, A. Stoll, A. Lang, A. Weiße, M. Stoll, M. Klüppel, Tribologische Eigenschaften beschichteter Elastomere: Chemische und morphologische Charakterisierung (erschieden im Tagungsband), 20. Neues Dresdner Vakuumtechn. Kolloquium, Dresden, 25.10.12
6. C. W. Karl, Herstellung nanostrukturierter Systeme und ihre Anwendungen in Polymeren, SKZ-Seminar „Hochgefüllte Suspensionen: Herstellung und Charakterisierung“, Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Würzburg, 23.10.13
7. C. W. Karl, M. M. Möwes, M. Klüppel, "Properties of elastomer composites based on multilayer graphene", 11th Fall Rubber Colloquium, Hannover, 2014, akzeptiert

### **Konferenz- und Posterbeiträge**

1. C. W. Karl, L. Busse, M. Klüppel, U. Giese, Varnish coating of elastomers: morphology, friction and surface energies, Proceedings: 9th Fall Rubber Colloquium, Hannover, S. 257-258, Nov. 2010
2. L. Busse, C. W. Karl, I. Bourbakri, M. Klüppel, Praxis and theory of rubber friction on rough and smooth surfaces, Proceedings: 9th Fall Rubber Colloquium, Hannover, S. 31-34, Nov. 2010
3. M. M. Möwes, C. W. Karl, M. Klüppel, R. Jurk, A. Das, G. Kasaliwal, G. Heinrich ELAGRA (Elastomerkomposite auf Basis von Graphenen), Inno. CNT Jahreskongress Kohlenstoff-Nanomaterialien, Bayreuth, Jan. 2012
4. R. Jurk, A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Boldt, R. Stoczek, G. Heinrich, M. M. Möwes, C. W. Karl, M. Klüppel, ELAGRA (Elastomerkomposite auf Basis von Graphenen) Inno. CNT Jahreskongress Kohlenstoff-Nanomaterialien, Bayreuth, Jan. 2012
5. C. W. Karl, A. Lang, L. Busse, A. Stoll, A. Weiße, M. Stoll, M. Klüppel, Wetting behavior and friction properties of varnished elastomers, Proceedings: 10th Fall Rubber Colloquium, Hannover, Nov. 2012
6. R. Jurk, A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Boldt, R. Stoczek, G. Heinrich, M. M. Möwes, C.W. Karl, M. Klüppel, "Elastomer Composites based on Graphene", Proceedings: 10th Fall Rubber Colloquium, S. 87, Hannover, Nov. 2012

7. A. Lang, C. W. Karl, M. Klüppel "Theoretical and experimental studies of friction of graphene filled elastomers", Proceedings: 10th Fall Rubber Colloquium, S. 99, Hannover, Nov. 2012



# Lebenslauf

## Allgemeine Angaben

Name: Christian Wolfgang Karl  
 Geburtsdatum/-ort: 02.08.1981 in VS-Schwenningen  
 Familienstand: ledig  
 Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung und Zivildienst

06/2001 Abitur am Gymnasium „Domschule“ in Schleswig  
 07/2001 – 04/2002 Zivildienst

## Studium

10/2002 – 05/2007 Studiengang Polymer- und Kolloidchemie, Universität Bayreuth  
 10/2004 Vordiplom  
 12/2006 – 05/2007 Diplomarbeit: „Synthesis and Interfacial Behaviour of Silica Nanoparticle Polymer-Composites“  
 05/2007 Abschluss: Diplom-Chemiker

## Promotion

10/2008 – 10/2012 Promotionsarbeit am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie (DIK): „Untersuchungen zur Tribologie und zum Benetzungsverhalten von Elastomerkompositen“

## Beruflicher Werdegang

09/2004 – 07/2005 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth  
 08/2005 – 10/2005 Werkstudent, BASF AG, Ludwigshafen, Abteilung Emulsionspolymerisation  
 11/2006 – 04/2007 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II, Universität Bayreuth  
 06/2007 – 10/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Instrumentelle Analytik, Universität Jena  
 11/2008 – 10/2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie (DIK), Hannover  
 Seit 11/2012 Projektleiter, Nanoinitiative Bayern GmbH, Würzburg

