

Abstract

The scientific and industrial interest devoted to polymer/layered silicate nanocomposites due to their outstanding properties and novel applications resulted in numerous studies in the last decade. They cover mostly thermoplastic- and thermoset-based systems. Recently, studies in rubber/layered silicate nanocomposites were started, as well. It was presented how complex maybe the nanocomposite formation for the related systems. Therefore the rules governing their structure-property relationships have to be clarified. In this Thesis, the related aspects were addressed.

For the investigations several ethylene propylene diene rubbers (EPDM) of polar and non-polar origin were selected, as well as, the more polar hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR). The polarity was found to be beneficial on the nanocomposite formation as it assisted to the intercalation of the polymer chains within the clay galleries. This favored the development of exfoliated structures. Finding an appropriate processing procedure, i.e. compounding in a kneader instead of on an open mill, the mechanical performance of the nanocomposites was significantly improved. The complexity of the nanocomposite formation in rubber/organoclay system was demonstrated. The deintercalation of the organoclay observed, was traced to the vulcanization system used. It was evidenced by an indirect way that during sulfur curing, the primary amine clay intercalant leaves the silicate surface and migrates in the rubber matrix. This was explained by its participation in the sulfur-rich Zn-complexes created. Thus, by using quaternary amine clay intercalants (as it was presented for EPDM or HNBR compounds) the deintercalation was eliminated. The organoclay intercalation/deintercalation detected for the primary amine clay intercalants, were controlled by means of peroxide curing (as it was presented for HNBR compounds), where the vulcanization mechanism differs from that of the sulfur curing.

The current analysis showed that by selecting the appropriate organoclay type the properties of the nanocomposites can be tailored. This occurs via generating different nanostructures (i.e. exfoliated, intercalated or deintercalated). In all cases, the rubber/organoclay nanocomposites exhibited better performance than vulcanizates with traditional fillers, like silica or unmodified (pristine) layered silicates.

The mechanical and gas permeation behavior of the respective nanocomposites were modelled. It was shown that models (e.g. Guth's or Nielsen's equations) developed for "traditional" vulcanizates can be used when specific aspects are taken into consideration. These involve characteristics related to the platy structure of the silicates, i.e. their aspect ratio after compounding (appearance of platelet stacks), or their orientation in the rubber matrix (order parameter).

Kurzfassung

Es besteht heutzutage ein großes wissenschaftliches und industrielles Interesse an Polymer/Schichtsilikat-Nanoverbundwerkstoffen aufgrund ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften, welche neue Anwendungsmöglichkeiten versprechen. Die Forschung und Entwicklung konzentrierte sich bislang auf Nanoverbundwerkstoffe mit thermoplastischen- und duroplastischen- Matrices. Erst kürzlich wurden die Untersuchungen auf Elastomer/Schichtsilikat Systeme ausgeweitet. Trotz des weltweiten Interesses an solchen neuartigen Verbundwerkstoffen sind die Gesetzmäßigkeiten der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen noch nicht ausreichend untersucht und genügend geklärt worden. Daher war es das Hauptziel der vorliegenden Arbeit, einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in schichtsilikatmodifizierten Gummiwerkstoffen zu liefern.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit verschiedenen EPDM Elastomeren polarer und apolarer Natur, sowie mit einem polaren HNBR Elastomer. Die Auswahl liegt darin begründet, dass die Polarität der Matrix die Herstellung und Eigenschaften der jeweiligen Nanoverbundwerkstoffe maßgeblich beeinflusst. Da das Schichtsilikat selber von polarer Natur ist kann somit dessen Verträglichkeit mit dem Elastomer durch die Anwesenheit von polaren Gruppen verbessert werden. Dies begünstigt die Dispersion des Schichtsilikates, d.h. fördert dessen Interkalierung und Exfolierung. Die polare Variante von EPDM diente dafür, den Einfluss der Mischungsparameter aufzuklären. Es wurde festgestellt, dass die im Mischknetter hergestellten Mischungen über bessere mechanische Eigenschaften verfügen als Mischungen, die auf einem Walzwerk präpariert wurden. Die mikrostrukturelle Untersuchung der Proben, welche im Mischknetter bzw. auf dem Walzwerk hergestellt wurden, deutete darauf hin, dass die Interkalierung des Schichtsilikates in erster Annäherung von der Thermodynamik abhängt. Ebenfalls trug die hohe Scherung, welche im Mischknetter vorherrscht, zum Aufbrechen der Schichtsilikatagglomerate bei. Je besser die Silikatdispersion in der elastomeren Matrix war, desto deutlicher war der Verstärkungseffekt (Steifigkeit, Festigkeit) durch die Silikatplättchen.

Es wurde aufgezeigt, dass die Herstellung von Elastomer/Schichtsilikat Nanoverbundwerkstoffen ein sehr komplexes Verfahren darstellt. Die Deinterkalierung, welche in den EPDM/MMT-ODA Mischungen festgestellt wurde,

konnte auf eine Komplexbildung während der Schwefelvernetzung zurückgeführt werden. Weiterhin wurde indirekt nachgewiesen, dass das ODA während der Vulkanisation bei der Ausbildung eines Zink-Schwefel-Beschleuniger-Übergangskomplexes teilnimmt und dadurch sogar die ursprüngliche Interkalierung des MMT-ODA beeinflusst. Um diese Erklärung zu untermauern, wurden weitere Ergebnisse von Mischungen mit anderen Beschleunigern ohne Zinkgehalt (wie MBT und CBS) herangezogen, welche keine Deinterkalierung verursacht haben. Die deinterkalierten Strukturen, soweit vorhanden, lagen zusammen mit interkalierten und exfoliierten Strukturen in der Matrix vor. Die Deinterkalierung der Schichtsilikate lässt sich durch Modifikatoren wenig hoher Reaktivität (quaternäre Aminverbindungen) kontrollieren. Daher führte die Verwendung von organophilen Schichtsilikaten (Organoschichtsilikate) mit den ursprünglichen Interkalanten (Modifikatoren) ODTMA und MTH zu keinerlei Deinterkalierung. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die OH-Gruppen von MTH Wasserstoffbrücken mit der CN-Gruppe des HNBR bilden können, was zu einem höheren Dispersionsgrad und dadurch zu verbesserten Eigenschaften führte. Dies spiegelte sich unter anderem in einem höheren Modul (sowohl im DMTA- als auch im Zugversuch) des HNBR/MMT-MTH Nanoverbundwerkstoffes im Vergleich mit HNBR/MMT-ODA oder HNBR/MMT-ODTMA wider.

Die Überlegung bezüglich der oben angesprochenen Komplexbildung als Grund für die auftretende Deinterkalierung des Organoschichtsilikates wurde durch Untersuchungen an peroxidvernetzten Systemen (HNBR/MMT-ODA), wo Deinterkalierung nicht stattgefunden hat, verstärkt. In diesem Fall wurden nur interkalierte Silikatstrukturen in der Matrix wiedergefunden. Unter Betrachtung aller HNBR/Organoschichtsilikat Nanoverbundwerkstoffe konnte festgestellt werden, dass diejenigen, welche mit MMT-MTH modifiziert wurden, den höchsten Modul- und auch die niedrigste Sauerstoff-Permeabilität aufgezeigt haben.

Durch den Vergleich zweier Schichtsilikate mit unterschiedlichen Länge/Dicke-Verhältnissen (MMT und FHT) konnte festgestellt werden, dass je größer dieser Parameter ist, desto geringer ist die Permeabilität und höher die Steifigkeit. Dies liegt in der ausgeprägteren „sekundären Struktur“ der dispergierten Silikatplättchen in der Matrix begründet. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der gleiche organophile Interkalant, nämlich ODA, für diesen Vergleich benutzt wurde. Die

thermische Zersetzung (gemessen mittels TGA) der Elastomer/Organoschichtsilikat Nanoverbundwerkstoffe setzte verglichen mit dem unmodifizierten Material erst bei mehr als 10 Grad höheren Temperaturen ein.

Weiterhin wurde der Einfluss des Länge/Dicke-Verhältnisses der dispergierten Silikatstrukturen bzw. deren Volumenanteils auf die mechanischen Eigenschaften und Permeabilität ermittelt und zusätzlich modelliert. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass die Modul-Erhöhung bei dem HNBR/FHT-ODA Nanoverbundwerkstoff mit der modifizierten Guth Gleichung beschreibbar ist. Der Grund hierfür ist, dass dieses Model sowohl die weiche Matrix als auch die Plattenstruktur des Silikates berücksichtigt. Das modifizierte Nielsen's-Model (Bharadwaj's Model) wurde als optimal für die Beschreibung der Permeabilität des HNBR/FHT-ODA Systems befunden. Die theoretischen Überlegungen des Bharadwaj's Modells stimmten mit den experimentellen Ergebnissen (gewonnen durch die Bildanalyse von TEM-Aufnahmen) gut überein.