



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Mechanics of filled rubbers from a molecular point of view

Varol, H.S.

Publication date

2017

Document Version

Other version

License

Other

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Varol, H. S. (2017). *Mechanics of filled rubbers from a molecular point of view*.

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

SUMMARY

Materials including hard nano fillers inside of a soft polymeric matrix are called polymer nanocomposites. Nanocomposites are all around us; we sometimes find them at the sea side in a shape of nacre, in our daily life routine as the basic material of tires of our car, and even in our body as teeth in our mouth or as blood clots in response to cuts on our skin. Thanks to the large surface-to-volume ratio of nanofillers, even very small amounts of fillers offer substantial improvements to the host polymer properties – of which toughness, optical properties, yield strength, stiffening, and electrical conductivity may be counted among. However, the physico-chemical origin of this wide range of characteristic changes due to filler dispersion is still not fully understood.

Since almost a century, the addition of nanofillers, which are mainly carbon black or silica particles, to rubbery polymers (elastomers) has been used primarily for improving the mechanics of commercial elastomers in the market and for research. These formulations normally introduce many other ingredients such as cross-linkers, catalyzers and so on, for improving filler dispersion and altering certain characteristics of the final materials, particularly their mechanical characteristics. Such complex chemical formulations and lack of knowledge about spectroscopic and microscopic properties of nanocomposites are two fundamental challenges for explaining the effect of nanofiller chemistry and morphology on the nanocomposite macroscale viscoelasticity.

The central idea of this thesis can be expressed as ‘molecular scale explanation of the linear and non-linear elastic properties of industrial nanocomposites by inclusion of nano-size silica fillers’. In each Chapter of this thesis where I included my data, I tried to answer some sub-questions stemming from this main question. In order to address the sub-questions, I always tried to find the answer in a ‘triangle of data’ consisting of molecular spectroscopy (physical chemistry), electron microscopy (structure) and mechanical characterization (mechanics) of silica filled rubber systems.

In Chapter 3, I examined the linear elasticity – reinforcement – of filled elastomer systems. The positive effect of using nano-size fillers on the reinforcement of the elastomer based nanocomposites is already known. However, classical micromechanical models (e.g., the Einstein – Smallwood or Guth – Einstein models) cannot explain the scale-dependent reinforcement in such nanocomposites, particularly at high volume fraction filler loading. In the course of my work, for various chemistries and micro- and nanocomposite systems, we found

Summary

that the reinforcement increases with decreasing filler size. The master scaling proposed in this chapter relates the reinforcement of the composites to their particle size, volume fraction, and relative moduli of host polymer and hard filler. The experimental reinforcement values of various microcomposite model systems and industrial nanocomposites were successfully described by our scaling model.

In Chapter 4, we investigate the fundamental reason behind the phenomenon of simple functional (Si-OH) groups at the end of each rubber molecule modifying the dispersion of silica nano fillers. The ability to control the dispersion of fillers is one of the key factors for tuning their linear and nonlinear elastic properties. Among different synthetic strategies, recently, silica filler dispersion was improved in SiO₂ / styrene-butadiene rubber (SBR) systems by simply having Si-OH groups at the end of each SBR chain. Parallel to such recent studies, in this chapter, I focused on finding the main reason for the filler dispersion improvement in similar SiO₂ / SBR systems with functional groups compared to those without functionalized rubber. Therefore, the interaction of the functional groups on the filler surface with the polymer host was investigated with various surface-sensitive spectroscopies. The constrained polymer molecular orientation at the nano-filler surface was detected, which was mediated by covalent bonding between Si-OH groups from the silica surface and the functional end groups. As a consequence of this ordering, in our simplified composite formulations which consist of only rubber and fillers, we observed smaller aggregates in the composites with functional groups compared to those without functional SBR.

In Chapter 5 we discussed the relations between filler size, filler amount, and strain-hardening using a combination of uniaxial tensile loading and micro-spectroscopic measurements of chain alignment. Strain hardening is very important non-linear elastic behavior for industrial composite materials that bear large cyclic loads, such as those used for car tires or bearing sealants. While a clear connection exists between filler size and amount for reinforcement as also discussed in Chapter 3, substantially less is known about the nonlinear regime at high strain, where strain-hardening begins to dominate the elastic response of the material. In this chapter, our results show that the strain-hardening modulus and chain alignment depend only on the amount, and not the size, of nanofillers. With the help of a theoretical scaling argument, we find that strain hardening is controlled by a product of the number of “bridging” chains that bear load between different filler aggregates and bridging chain alignment, which also depends only on the volume fraction of fillers. This is in contrast to the plateau or linear modulus

| Summary

(reinforcement), which depends on both amount and size of nanofillers. These results highlight a critical difference between the origin of linear and nonlinear elasticity, respectively, in composite materials.

As a final part of the thesis, in Chapter 6, I indicated my preliminary results showing the effect of cyclic loading on the strain-hardening behavior of an NBR nanocomposite. In practical uses of rubber-based nanocomposite materials, they are subject to mechanical loads in cycles, and their behavior under cyclic load is very crucial for their life-time. Hardening of the nanocomposites under different cycle of loadings is not a new observation, and it has been discussed previously in terms of void size changes, filler-matrix interaction and alignment of inorganic fillers to the direction of loading. In our systems, even with the absence of many of already proposed reasons (no significant alignment of fillers, no filler-matrix interaction), we still observed a clear strain-hardening modulus increase under increasing cycles of loadings. In the near future, this work will be completed by investigating the filler volume and size effect on their cyclic strain-hardening behavior and also measuring NBR chain alignment by using polarized Raman spectroscopy, similar to what we did in Chapter 5.

SAMENVATTING

Polymeer-nanocomposieten zijn materialen waarbij harde nanovulstoffen zich in een zachte polymeermatrix bevinden. Polymeer-nanocomposieten zijn overal om ons heen; we vinden ze aan de kust in de vorm van parelmoer, in ons dagelijks leven als het basismateriaal van onze autobanden en zelfs in of op ons lichaam als de tanden in onze mond of als een wondkorstje op onze huid. Dankzij de grote oppervlakte-volumeverhouding van de nanovulstoffen kunnen zeer kleine hoeveelheden al substantiële verbeteringen in de eigenschappen van het originele polymeer bewerkstelligen, waaronder o.a. taaigheid, rek grens, verstijving, optische eigenschappen en elektrische geleidbaarheid. De fysisch-chemische achtergrond van dit grote aantal veranderingen in eigenschappen, veroorzaakt door de dispersie van nanovulstoffen, is tot op heden nog niet volledig verklaard.

Al ongeveer een eeuw worden nanovulstoffen zoals carbon black en silica deeltjes toegevoegd aan rubberpolymeren (elastomeren) om de mechanische eigenschappen van commerciële elastomeren te verbeteren en voor onderzoek. In deze samenstellingen worden ook veel andere componenten toegevoegd zoals crosslinkers, katalysatoren, etc. om de dispersie van de nanovulstoffen te verbeteren en om bepaalde eigenschappen van het eindmateriaal te veranderen, in het bijzonder de mechanische eigenschappen. Zulke complexe chemische samenstellingen en het gebrek aan kennis over spectroscopische en microscopische eigenschappen van nanocomposieten zijn twee fundamentele uitdagingen bij het verklaren van het effect van de chemie en morfologie van de nanovulstoffen op viscoelasticiteit.

De hoofdgedachte van dit proefschrift kan uitgedrukt worden als ‘verklaring op moleculaire schaal van de lineaire en niet-lineaire elastische eigenschappen van industriële nanocomposieten door insluiting van silica nanovulstoffen’. In elk hoofdstuk van dit proefschrift waarin ik mijn resultaten presenteren probeer ik een antwoord te geven op afgeleide vragen die voortvloeien uit die hoofdgedachte. Om de afgeleide vragen te beantwoorden heb ik steeds geprobeerd om een “driehoek van data” te creëren gebaseerd op moleculaire spectroscopie (fysische chemie), elektronenmicroscopie (structuur) en mechanische kenschetsing (mechanica) van met silica gevulde rubbers.

In hoofdstuk 3 heb ik de lineaire elasticiteit (versterking) van gevulde elastomeersystemen onderzocht. Het positieve effect dat nanovulstoffen hebben op de versterking van elastomeer nanocomposieten is al langer bekend. De

Samenvatting

klassieke micromechanische modellen (bijv. de Einstein-Smallwood of Guth-Einstein modellen) kunnen de schaal-afhankelijke versterking in zulke nanocomposieten echter niet verklaren, in het bijzonder bij een hoge volumefractie aan vulstof. We hebben voor diverse formuleringen en diverse micro- en nanocomposietsystemen gevonden dat de versterking toenam bij afnemende vulstofafmetingen. De in dit hoofdstuk voorgestelde master scaling relateert de versterking van de composieten aan hun deeltjesgrootte, volumefractie en relatieve moduli van gastheerpolymeer en harde vulstof. De proefondervindelijke waarden van de versterking van verschillende microcomposietmodelsystemen en industriële nanocomposieten werden met succes beschreven door ons schaalmodel.

In hoofdstuk 4 wordt de fundamentele oorzaak onderzocht achter hoe een simpele functionele Si-OH groep aan het eind van elk rubbermolecuul de dispersie van silica nanovulstoffen kan wijzigen. Het vermogen om de dispersie van vulstoffen te controleren is een van de sleutelfactoren om de lineaire en non-lineaire elasticiteit aan te passen. Eén van de recente synthetische strategieën om de dispersie van silica vulstoffen in SiO₂ / styreen-butadieen rubber (SBR) systemen te verbeteren is het aanbrengen van Si-OH groepen aan het einde van elke SBR keten. Parallel aan dergelijke recente studies focus ik in dit hoofdstuk op het vinden van de voornaamste reden voor verbeteringen van de vulstofdispersie in vergelijkbare SiO₂ /SBR systemen met functionele groepen in vergelijking met systemen zonder functionele groepen. Dit werd gedaan door de interactie tussen de functionele groepen en het oppervlak van de vulstof te onderzoeken met oppervlaktegevoelige spectroscopie. De moleculaire oriëntatie van het gedwongen polymeer op het oppervlak van de nanovulstof werd gedetecteerd, gemedieerd door de covalente binding tussen de Si-OH groepen van silica en de functionele eindgroepen. Aan de hand van deze ordening konden we in onze vereenvoudigde composietsamenstellingen, die bestaan uit enkel rubber en vulstoffen, kleinere aggregaten in de composieten met functionele groepen detecteren in vergelijking met composieten zonder functionele SBR.

In hoofdstuk 5 bespreken we de relatie tussen de afmetingen van de vulstof, de hoeveelheid vulstof en deformatieharding door gebruik te maken van een eenassige trekbelasting en micro-spectroscopische metingen van de oriëntatie van de polymeerketens. Deformatieharding is een zeer belangrijk, niet-lineair gedrag van industriële composietmaterialen die onder hoge wisselbelastingen staan in bijvoorbeeld autobanden en lager-afdichtingen. Hoewel er een duidelijke

Samenvatting

relatie bestaat tussen de afmetingen van de vulstof en versterking, zoals besproken in hoofdstuk 3, is er nog weinig bekend over het non-lineaire gedrag onder hoge trekbelasting waar de deformatieharding het elastische gedrag begint te beïnvloeden. In dit hoofdstuk laten onze resultaten zien dat de deformatieharding modulus en keten oriëntatie alleen afhangen van de hoeveelheid nanovulstoffen en niet van de afmetingen ervan. Met behulp van een theoretisch schaalmodel hebben we aangetoond dat de deformatieharding afhangt van het product van het aantal “verbindende” ketens dat belast wordt tussen verschillende vulstofaggregaten en de oriëntatie van verbindende ketens, welke ook alleen afhangt van de volumefractie van de vulstoffen. Dit in tegenstelling tot het plateau of de lineaire modulus (versterking) die afhangt van het aantal én de afmetingen van de nanovulstoffen. Deze resultaten benadrukken een cruciaal verschil tussen de oorsprong van lineaire en niet-lineaire elasticiteit in composieten.

In hoofdstuk 6, als laatste deel van dit proefschrift, bespreek ik mijn voorlopige resultaten die het effect laten zien van cyclische belastingen op de deformatieharding van een NBR nanocomposiet. In de praktijk worden rubber nanocomposieten veel blootgesteld aan cyclische belastingen die een grote invloed hebben op de levensduur. Het deformatieharderen van nanocomposieten tijdens cyclische belastingen is geen onbekend fenomeen en werd tot nu toe verklaard door veranderingen in de grootte van poriën, interactie tussen de vulstof en de polymeermatrix en de oriëntatie van anorganische vulstoffen in relatie tot de belasting. In onze systemen hebben we zonder de voorgenoemde verklaringen voor de veranderingen (geen significante oriëntatie van de vulstoffen in relatie tot de belasting, geen interactie tussen vulstof en polymeermatrix) toch een duidelijke toename in deformatiehardingmodulus waargenomen tijdens cyclische belastingen. In de nabije toekomst wordt dit werk voltooid door onderzoek te doen naar het effect van het volume en de afmetingen van de vulstof op de cyclische deformatieharding en door onderzoek te doen naar de oriëntatie van de NBR ketens door middel van gepolariseerde Raman spectroscopie, zoals beschreven in hoofdstuk 5.